

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ÉMILE ELCHARDUS

1^{re} THÈSE

RECHERCHES SUR L'ANALYSE THERMIQUE DES ALLIAGES TERNAIRES.
APPLICATION AUX ALLIAGES MAGNÉSIUM-ZINC-SILICIUM
RICHES EN MAGNÉSIUM

2^e THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :
POTENTIEL D'IONISATION, POTENTIEL DE RÉSONANCE

Soutenues le 1^{er} JUIN 1935 1935, devant la Commission d'Examen

Jury. { MM. A. TRAVERS
P. LAFFITTE
R. CHEVALLIER
E. DUPUY

Président.

{ Examineurs.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ÉMILE ELCHARDUS

1^{re} THÈSE

RECHERCHES SUR L'ANALYSE THERMIQUE DES ALLIAGES TERNAIRES.
APPLICATION AUX ALLIAGES MAGNÉSIUM-ZINC-SILICIUM
RICHES EN MAGNÉSIUM

2^e THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :
POTENTIEL D'IONISATION, POTENTIEL DE RÉSONANCE

Soutenues le

1935, devant la Commission d'Examen

Jury. { MM. A. TRAVERS
P. LAFFITTE
R. CHEVALLIER
E. DUPUY

Président.

} *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MM.

Doyen..... R. CORNUBERT

Assesseur..... GAIN

Doyens honoraires..... { LEAU, PETIT.

Professeurs honoraires.. { CARTAN, BLAISE, THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD,
E. DARMOIS, GUTTON, PETIT, CROZE.

Maîtres de Conférences honoraires..... { FÉRÉE, DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

<i>Professeurs</i>	{	CUÉNOT	Zoologie.
		MAUDUIT	Electrotechnique.
		GAIN	Botanique.
		HUSSON	Mécanique rationnelle.
		TRAVERS	Chimie industrielle.
		VAVON.....	Chimie organique.
		BOURION.....	Chimie physique et Electrochimie.
		LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
		N.	Analyse supérieure.
		FALLOT	Géologie.
		CORNUBERT.....	Chimie.
		LONGCHAMBON.....	Minéralogie.
		COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
		MENTRÉ	Mécanique appliquée.
		BOUIN.....	Zoologie appliquée.
		DE MALLEMANN.....	Physique.
		CHEVALLIER	Physique générale.
LAFFITTE	Chimie minérale.		
JOLY	Géologie de Lorraine.		

<i>Maîtres de Conférences</i> ..	{	RAYBAUD	Botanique.
		DELSARTE	Mathématiques générales.
		POIROT.....	Physique.
		DUBREUIL.....	Analyse supérieure.
		LAPORTE.....	Physique.

Secrétaire BERTRAND



A M. Paul LAFFITTE

Professeur

à la Faculté des Sciences de Nancy.

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MES PARENTS

A MA FIANCÉE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555808_0003

RECHERCHES SUR L'ANALYSE THERMIQUE
DES ALLIAGES TERNAIRES

Application aux alliages magnésium - silicium - zinc
riches en magnésium

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE	
PRÉPARATION des ALLIAGES de Mg - FLUX - IMPURETÉS APPORTÉES par la FUSION.	
I. — Étude des impuretés du magnésium et de leur dosage.	
Magnésium pur	3
Magnésium commercial	4
Magnésium dégradé	4
Protection et régénération du magnésium	4
Dosage des impuretés	5
Dosage du chlore	6
Étude qualitative de l'action des gaz	7
Étude de la nitruration du magnésium.	9
II. — Étude des flux.	
Définition et utilité des flux	22
Propriétés	22
Différents flux employés	22
Étude des systèmes ClK — Cl ² Ba et ClK-ClLi	23
DEUXIÈME PARTIE	
ANALYSE THERMIQUE des ALLIAGES TERNAIRES et APPLICATION au SYSTÈME Mg-Zn-Si.	
I. — Analyse thermique des alliages.	
Méthodes d'étude.. . . .	29
Appareils enregistreurs utilisés	30
Étude de l'appareil enregistreur	30
Forme des courbes obtenues	40
II. — Préparation des alliages.	
Produits employés	48
Mode opératoire	48
Analyse des alliages	51
III. — Étude du diagramme d'équilibre.	
A. — Systèmes binaires.	
Alliages magnésium-zinc	54
Alliages magnésium-silicium	55
Alliages silicium-zinc	58

B. — Étude du diagramme ternaire.	
Généralités	58
Historique.	59
Plan d'étude	60
Système stable	61
Système labile	63
Étude des sections parallèles au système magnésium-zinc	64
Étude des sections parallèles au système magnésium-silicium .. .	82
Construction du diagramme	85
C. — Étude de la métallographie microscopique	
Préparation des échantillons	87
Examen du diagramme	88

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE des PROPRIÉTÉS.

I. — Étude des propriétés physiques.

A. — Densité.	
Procédé expérimental.	95
Alliages magnésium-zinc	96
Alliages magnésium-silicium	96
Alliages ternaires	97
B. — Coefficient de dilatation.	
Magnésium pur	99
Alliages magnésium-zinc	99
Alliages magnésium-silicium	100
Alliages ternaires	100
Anomalies de la dilatation.	102
C. — Conductibilité électrique.	
Dispositif expérimental	102
Conductibilité thermique	104
Alliages trempés à 320°	105
Alliages recuits	107
Conclusions	110

II. — Étude des propriétés mécaniques.

A. — Dureté.	
Alliages coulés	112
Alliages laminés	116
Conclusions	120
B. — Essais de traction.	
Essais de soudure.	124
C. — Essais de flexion statique.	
Dispositif expérimental	125
Résultats expérimentaux	125
Mesure des modules d'élasticité	128

Conclusions générales	130
---------------------------------	-----

INTRODUCTION

La grande extension prise par l'industrie de l'aluminium a fait que la France s'est intéressée très tard aux alliages ultra-légers. Alors que pendant la guerre, l'Allemagne fabriquait déjà des pièces de dirigeables en magnésium, il a fallu attendre ces dernières années pour que le magnésium français puisse concurrencer l'« électron » allemand et le « downmetal » anglais.

Les premiers essais montrèrent qu'un alliage ultra-léger refondu se dégradait. Le problème qui se posait pour nous, quand nous avons entrepris cette étude était double :

1° Etablir les causes de dégénérescence du magnésium subissant plusieurs fusions successives.

2° Etudier systématiquement une gamme d'alliages ultra-légers.

Notre travail comprend trois parties.

La première est consacrée à la préparation des alliages de magnésium et à leur pureté.

Dans le premier chapitre, nous étudions les impuretés causées par les gaz de l'atmosphère du four pendant la fusion et nous nous étendons spécialement sur l'action de l'azote.

Le second chapitre est consacré à l'étude des flux.

La seconde partie est réservée à l'étude des alliages ternaires magnésium-silicium-zinc, riches en magnésium.

Nous avons adopté le plan suivant :

1° Analyse thermique. Appareil.

2° Préparation et fusion des alliages. Analyse.

3° Etude du diagramme d'équilibre thermique.

4° Micrographie.

La troisième partie est consacrée à l'étude des propriétés.

1° Etude des propriétés physiques :

a) Densité.

b) Coefficient de dilatation.

c) Conductibilité électrique et thermique.

2° Etude des propriétés mécaniques :

a) Dureté.

b) Essais de traction.

c) Essais de flexion statique.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Nancy sous la bienveillante direction de M. P. LAFFITTE, professeur à la Faculté des Sciences. Nous tenons à lui exprimer nos plus sincères remerciements et notre profonde reconnaissance pour l'intérêt avec lequel il a bien voulu suivre et guider nos recherches et pour la formation que nous avons acquise sous sa direction.

Nous prions M. A. TRAVERS, directeur de l'Institut Chimique de Nancy, de trouver ici l'expression de nos plus vifs remerciements pour le bienveillant intérêt avec lequel il s'est intéressé à notre travail.

Ces recherches ont pu être entreprises grâce à l'aide matérielle qui nous a été accordée par la Direction du Service des Recherches de l'Aéronautique; nous exprimons à M. l'Inspecteur Général SEGUIN toute notre reconnaissance.

Nous tenons, enfin, à remercier tous ceux qui nous ont conseillé ou aidé de leur expérience : M. Eugène DUPUY, professeur à l'Ecole des Mines de Paris, M. SEIGLE, professeur à l'Ecole de la Métallurgie et des Mines de Nancy; ainsi que nos camarades LOCUTY et BLONDEL, pour les services qu'ils nous ont rendus.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION des ALLIAGES de Mg FLUX. IMPURETÉS APPORTÉES par la FUSION

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE des IMPURETÉS du MAGNÉSIUM et de leur DOSAGE

Magnésium pur

Le magnésium est un métal qu'il est relativement aisé d'obtenir à l'état pur.

On utilise pour cela sa grande tendance à se sublimer. Ce fait s'explique par sa grande tension de vapeur : à 620° sa tension de vapeur est de 1 mm, elle est de 40 mm à 860° et de 100 mm à 920° (H.E. BAKKEN) ⁽¹⁾.

W. KAUFMANN et SIEDLER ⁽²⁾ ont étudié les conditions de distillation et de sublimation, mais c'est à CHAUDRON et HÉRENGUEL ⁽³⁾ que revient le mérite d'avoir mis au point des conditions industrielles de production de magnésium pur par distillation.

Mais les fusions risquent d'introduire des impuretés.

CHAUDRON et HÉRENGUEL fondent le magnésium obtenu par sublimation dans une atmosphère d'argon. On obtient ainsi un métal très pur, exempt en particulier d'inclusions non métalliques.

C'est ce métal qui nous a servi d'étalon pour nos mesures ⁽⁴⁾.

(1) H. E. BAKKEN. — *Chem. and Metall. Engineering*, 36, 345 (1926).

(2) W. KAUFFMAN et SIEDLER. — *Z. Elektroch.* 37, 492 (1925).

(3) CHAUDRON et HÉRENGUEL. — *C. R.* 193 771 (1931); *C. R.* 195 1273 (1932).

(4) Nous exprimons tous nos remerciements à MM. CHAUDRON et HÉRENGUEL qui nous ont aimablement fourni le métal qui nous a servi pour nombre d'expériences.

Magnésium commercial

Mais le magnésium commercial produit par divers procédés, le plus souvent électrolytiques, contient en général des impuretés. Celles-ci sont des métaux : Cu, Al, Si, etc., ou bien des sels (chlorures, etc.) introduits lors de la fusion, ou encore des produits de l'attaque du magnésium par les gaz du four ou de l'atmosphère.

Magnésium dégradé

Ces diverses impuretés sont plus ou moins abondantes suivant le nombre de fusions qu'a subi le métal. On remarque, en particulier, que la proportion de silicium augmente. Mais ce qui contribue beaucoup à diminuer la valeur du métal, c'est l'augmentation des inclusions non métalliques. BASTIEN ⁽¹⁾ a étudié la diminution des qualités mécaniques en fonction du nombre des fusions. Un métal ayant subi de multiples cycles thermiques, présente une cassure à gros grains où apparaissent des cristaux entourés de pellicules jaunâtres, et des points noirs, ne possédant pas l'aspect métallique.

Il est évident que la présence, en quantité limitée, d'impuretés métalliques ne peut faire varier les propriétés mécaniques dans de grandes proportions. Par contre, la présence de résidus de l'attaque du métal par les gaz atmosphériques (oxygène, azote, gaz carbonique, vapeur d'eau), et qui, en se plaçant entre les cristaux, diminuent leur adhérence, peut expliquer la diminution des qualités du métal.

Protection et régénération du magnésium

Le problème qui se pose est double :

- 1^o Protéger le métal contre l'attaque des gaz atmosphériques.
- 2^o Régénérer le métal qui s'est dégradé.

La protection du métal est assurée pendant la fusion par les « flux » que nous étudierons plus en détail dans un chapitre ultérieur. Il est évident que la solution idéale serait de procéder à la fusion dans une atmosphère inerte. C'est la solution qu'ont adoptée CHAUDRON et HÉRENGUEL (loc. cit.).

En effet, la présence du flux risque d'introduire des impuretés telles que les chlorures qui facilitent ou provoquent la corrosion. D'autre part, il semble que la présence du flux, si elle empêche l'oxydation, ne protège pas le métal contre l'action de l'azote ni peut-être du gaz carbonique.

En effet, du magnésium surchauffé et protégé par un flux, présente après solidification des traces de nitruration et semble contenir des particules noirâtres de carbone.

(1) BASTIEN. — *Thèse*, Paris (1933).

Par contre, les flux jouissent d'autres propriétés. En particulier, ils peuvent servir à régénérer un métal dégradé. En se maintenant dans certaines limites de température, que nous préciserons lors de l'étude de l'action de l'azote, on peut éviter la formation de nitrure dans le métal fondu. De plus, les impuretés telles que la magnésie, peuvent être éliminées par les flux, dont l'action peut être ou chimique (par formation d'oxychlorures) ou physique (les impuretés étant « mouillées » par le flux).

L'expérience montre qu'en maintenant un certain temps (une demi-heure, par exemple), un alliage de magnésium à une température légèrement supérieure à celle de son point de fusion, sous la protection d'un flux, on arrive à le débarrasser de ses impuretés non métalliques et à le régénérer.

La protection à la température ordinaire, sauf dans certaines conditions spéciales, ne nécessite pas de soins particuliers. Le métal se recouvre, en effet, d'une pellicule protectrice noirâtre dans laquelle nous avons décelé la présence de :

a) *Magnésie*. — Elle provient soit de l'action directe de l'air, soit plus probablement de la réduction de la vapeur d'eau atmosphérique.

b) *Nitrure*. — Ce composé a été mis en évidence par le dégagement d'ammoniac sous l'action de l'eau. Mais la stabilité du nitrure fait qu'il est rapidement décomposé. Il ne se forme que lors du refroidissement.

c) *Carbone*. — Il provient de l'action du gaz carbonique. Il peut être soit à l'état libre (par suite de la réduction de CO_2 par le magnésium), soit à l'état de carbonate.

C'est cette couche carbonée qui réalise la protection la plus efficace du métal à la température ordinaire.

d) *Carbure de magnésium*. — Nous l'avons mis en évidence par la formation d'acétylure cuivrique. Mais il n'existe pas sur le métal ayant été abandonné à l'air depuis quelque temps. Il se décompose, en effet, par l'action de l'eau.

e) *Siliciure de magnésium*. — Nous l'avons mis en évidence par la formation d'hydrogène silicié. Cette réaction est assez sensible et permet de déceler la présence de silicium pour une concentration de 0,2 %.

Dosage des impuretés

Mais le problème se pose de déterminer quantitativement les impuretés que peut contenir un alliage industriel : chlore, carbone, silicium, magnésie, nitrures. PRETET et ECOFFET ⁽¹⁾ ont mis au point diverses méthodes pour ces dosages. Cependant, le procédé de dosage adopté pour le *chlore* ne peut servir que dans certains alliages exempts de cuivre. Nous exposons plus loin la méthode que nous avons adoptée.

(1) PRETET et ECOFFET. — 5^e Congrès de Chimie et Industrie, 459 (1926).

Le dosage du *carbone* se fait par dissolution du métal, filtration du résidu, calcination et dosage du gaz carbonique.

Celui des *nitrures* est évident, mais le dispositif peut être amélioré, comme l'a indiqué LocUTY (1).

La sublimation du métal laisse un résidu où l'on dose la *magnésie*. Mais cette impureté a moins d'importance depuis que l'on sait réaliser correctement l'affinage du métal fondu.

Le dosage du *silicium* n'est pas exempt de critiques, car la formation d'hydrogène silicié n'est pas complètement évitée et des essais nous ont montré qu'en particulier en présence du zinc, les valeurs trouvées étaient très inférieures aux valeurs exactes. Nous avons dû adopter l'attaque de l'alliage à étudier, par la potasse fondue; les résultats ont été plus corrects. La méthode sera indiquée dans la deuxième partie, à propos de la préparation des alliages.

Dosage du chlore

La méthode que nous avons adoptée est la suivante :

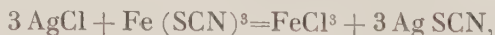
Principe. — On précipite le chlore, à l'état de chlorure d'argent, par un excès de nitrate d'argent, excès que l'on détermine par une liqueur correspondante de sulfocyanure d'ammonium en présence d'un sel ferrique. Du volume de nitrate ayant effectivement réagi, on déduit la quantité de chlore.

Mode opératoire. — 5 grammes d'alliage en copeaux, sont attaqués par 120 cm³ d'acide sulfurique au 1/10. L'attaque a lieu dans un bécher de 500 cm³. On ajoute 100 cm³ d'eau distillée; l'acide est ajouté peu à peu, en refroidissant le bécher. Quand l'attaque a cessé d'être tumultueuse, on laisse la réaction se continuer pendant 30 minutes au bain de sable. On filtre à chaud, pour éliminer les impuretés; on ajoute alors 5 à 10 cm³ d'une solution de NO³Ag à 2,395 g par litre. 1 cm³ de cette solution correspond à 0,0005 g de chlore.

On maintient 15 minutes à 70° environ, de façon à rassembler le louche de chlorure d'argent. On laisse refroidir pour éviter la solubilité du chlorure à chaud. On filtre. Dans la liqueur limpide obtenue, on ajoute 30 cm³ d'une solution de sulfate ferrique et d'acide nitrique. On ajoute alors, avec une seconde burette, la liqueur correspondante de SCN NH⁴ jusqu'à apparition de la teinte rouge du sulfocyanure de Fe. On obtient ainsi directement le pourcentage de chlore :

$$\left(\text{Cl} = \frac{\text{nombre de cm}^3 \text{ de No}^3\text{Ag}}{100} \right).$$

REMARQUES. — 1° Il est nécessaire de filtrer le précipité de chlorure d'argent, car on évite ainsi la réaction secondaire :



(1) LocUTY. — *Thèses*, Nancy (1934).

d'où rétrogration et disparition de la couleur rouge. On obtiendrait donc ainsi, une valeur en excès.

2° La quantité d'acide ajoutée est suffisante pour l'attaque et en très léger excès. Il est important de n'en pas mettre un trop grand excès, qui pourrait dissoudre le cuivre, le rôle de cette impureté n'étant actuellement pas très bien défini.

3° La proportion de chlore dans les alliages industriels varie de 0,01 à 0,1 %.

Étude qualitative de l'action des gaz

Les gaz pouvant agir sur le magnésium, soit à l'état solide, soit à l'état fondu, sont : l'oxygène, l'azote, le gaz carbonique et la vapeur d'eau.

a) Action de l'oxygène.

L'oxygène agit sur le magnésium par contact direct, pour donner de la magnésie. Son action peut être évitée par un flux approprié. Il faut remarquer la difficulté d'enflammer du magnésium lorsqu'il se présente sous une masse assez importante. Cela tient au fait que l'oxydation ne devient suffisamment importante pour provoquer l'inflammation qu'à une certaine température. Il en résulte que, par suite de la bonne conductibilité thermique du métal, cette température est difficilement atteinte pour des lingots d'une masse suffisante.

Si l'on fait brûler à l'air du magnésium en poudre, on remarque que la couche extérieure du résidu de la combustion est formée de magnésie, mais que l'intérieur est presque uniquement constitué par du nitrure. Il semblerait que la magnésie formée isole le reste du métal vis-à-vis de l'action de l'oxygène, mais non pas vis-à-vis de celle de l'azote; ou bien que le premier stade de la réaction soit une formation de nitrure, se transformant ensuite superficiellement en oxyde.

b) Action de l'azote.

Nous ne donnerons ici que les résultats qualitatifs obtenus, réservant l'étude quantitative de la nitruration pour un chapitre ultérieur.

L'azote agit sur le magnésium pour donner du nitrure de magnésium Mg^3N^2 . Cette action avait déjà été signalée par S^{te} CLAIRE DEVILLE ⁽¹⁾. Depuis, différents auteurs ont étudié les conditions de la formation du nitrure.

La chaleur de formation de celui-ci doit être moindre que celle de la magnésie, puisque si l'on souffle de l'air sur du magnésium pulvérisé en combustion, on n'obtient que de la magnésie.

La nitruration commence avant la fusion.

Le magnésium qui distille dans une atmosphère d'azote, présente une pellicule jaunâtre, qui est du nitrure. Nous verrons également qu'il peut y

(1) S^{te} CLAIRE DEVILLE. — *Ann. chim. Phys.* (3) 67, 349 1865.

Si l'on chauffe lentement du magnésium en morceaux dans une atmosphère de gaz carbonique, il y a formation d'une pellicule noire et l'on peut dépasser le point de fusion du magnésium (650°) de près de 50° sans qu'il y ait déformation des morceaux de métal. Après refroidissement, la surface présente des boursoufflements analogues à ceux que l'on observe lors de la fusion du magnésium à l'air.

Ceci nous a conduit à rechercher quelle était la structure de ce « champignonage ». Au-dessous d'une pellicule noirâtre apparaissent des traces blanches de magnésie mêlées à du métal. La structure en est très grossière et présente des lacunes et, en général, une petite retassure centrale, dont les parois sont mordorées.

On peut en expliquer ainsi la formation. Le métal dont la température dépasse celle de fin de solidification s'oxyde et réduit le gaz carbonique de l'atmosphère (nous verrons que la vapeur d'eau a une très grande influence). Il se produit un échauffement local. Si le métal a été surchauffé, il se produit un dégagement des gaz dissous, en particulier, de l'azote. Le métal non solidifié est forcé à travers les cristaux, perce la pellicule superficielle de carbone et de magnésie, et s'oxyde. Par suite du dégagement de chaleur, il y a fusion du métal environnant et formation d'un boursoufflement, qui peut prendre l'aspect stratifié, s'il déborde sur la pellicule carbonée. On a donc un mélange de carbone, de magnésie, de métal non attaqué et de nitrure. En fait, la cause principale en est la présence des gaz dissous dans le métal.

On a remarqué également que le champignonage pouvait se former sous une couche de sable, mais alors, on observe la prédominance de nitrure.

d) *Influence de la vapeur d'eau.*

On connaît la grande affinité du magnésium pour l'eau. A température ordinaire, elle provoque assez lentement formation de magnésie et dégagement d'hydrogène.

Mais son influence est surtout catalytique. Nous avons chauffé du magnésium dans une atmosphère de gaz carbonique desséché vers 550° , il y a eu formation d'une légère pellicule noire. Nous avons alors introduit du gaz carbonique chargé de vapeur d'eau. Il y a eu immédiatement inflammation et combustion du métal.

Étude de la nitruration du magnésium

Nous avons étudié d'une manière plus approfondie l'action de l'azote sur le magnésium. Nous avons vu, lors de l'étude qualitative, qu'il y avait formation d'un nitrure.

Ce nitrure peut se présenter, soit sous l'aspect d'une pellicule jaune mordorée, à la surface des cristaux de magnésium, soit sous l'aspect d'efflorescence jaune soufre, présentant l'aspect amorphe.

La nitruration du magnésium a été étudiée par MATIGNON ⁽¹⁾ (qui a essayé de déterminer la chaleur de formation du nitrure), puis par MATIGNON et LESUEUR ⁽²⁾. Plus récemment, des études ont été faites en Suisse, en vue de la synthèse de l'ammoniac, par AGATSTEIN ⁽³⁾, DUPARC et AGATSTEIN ⁽⁴⁾ et DUPARC et URFER ⁽⁵⁾.

Mais il n'a pas encore été fait de mesure des tensions de dissociation du nitrure de magnésium.

Appareillage.

Nous avons réalisé, pour ces déterminations, l'appareillage dont le schéma est donné *figure 2*.

Un four électrique F, à enroulement de nichrome, chauffe un tube vertical en porcelaine T, fermé à un bout.

L'autre extrémité du tube porte un réfrigérant en laiton R, assurant le refroidissement du joint (en cire Golaz) du tube avec le reste de l'appareil. Ce joint permet de maintenir dans l'appareil un vide de 0,001 mm.

Une pompe à huile assure un vide primaire de 0,5 mm. Une trompe à vapeur de mercure V à double étage, de Weiss, permet d'atteindre 1.10^{-4} mm. Une jauge de Mac Léod, d'une capacité de 200 cm³, sert à mesurer ce vide final. Un flacon D, rempli de mercure, permet la manœuvre commode de la jauge, en mettant en relation D, soit avec l'atmosphère, soit avec le vide primaire de la pompe à huile.

Un piège à bulles est placé sur le trajet du mercure entre le flacon D et la jauge. Un tube manométrique M, permet de mesurer à chaque instant, la pression à l'intérieur de l'appareil, et de suivre la marche de la réaction par la pression de la phase gazeuse. Par déplacement du réservoir N, on peut opérer à volume constant en maintenant le niveau du mercure à une certaine hauteur.

Une burette à analyse A permet de connaître constamment la composition de la phase gazeuse en réaction avec le magnésium, ou bien la nature des gaz dégagés par le métal.

Enfin, un ballon B est en relation, d'une part, avec l'appareil, d'autre part, avec des appareils purificateurs non représentés (*fig. 2*). Il sert de gazomètre sec.

L'azote utilisé était de l'azote commercial contenant en moyenne 2 % d'oxygène, qui était purifié par passage à travers un tube de cuivre rempli de tournure de cuivre et chauffé au rouge. De l'oxyde manganeux permettait de s'assurer de l'élimination totale de l'oxygène. Le gaz était ensuite séché par passage dans de l'acide sulfurique et sur de l'anhydride phosphorique, puis il était envoyé dans le ballon B.

(1) MATIGNON. — *C. R.* 154 1351 (1912).

(2) MATIGNON et LESUEUR. — *C. R.* 154 63 (1912).

(3) AGATSTEIN. — *Contr. à l'ét. de l'azot. du Mg*, Thèse inédite, Université de Genève.

(4) DUPARC et AGATSTEIN. — *Sur l'azoture de Mg*, Arch. de Genève, 2 47 (1920).

(5) DUPARC et URFER. — *Helv. Chem. Act.* 13 650 (1930).

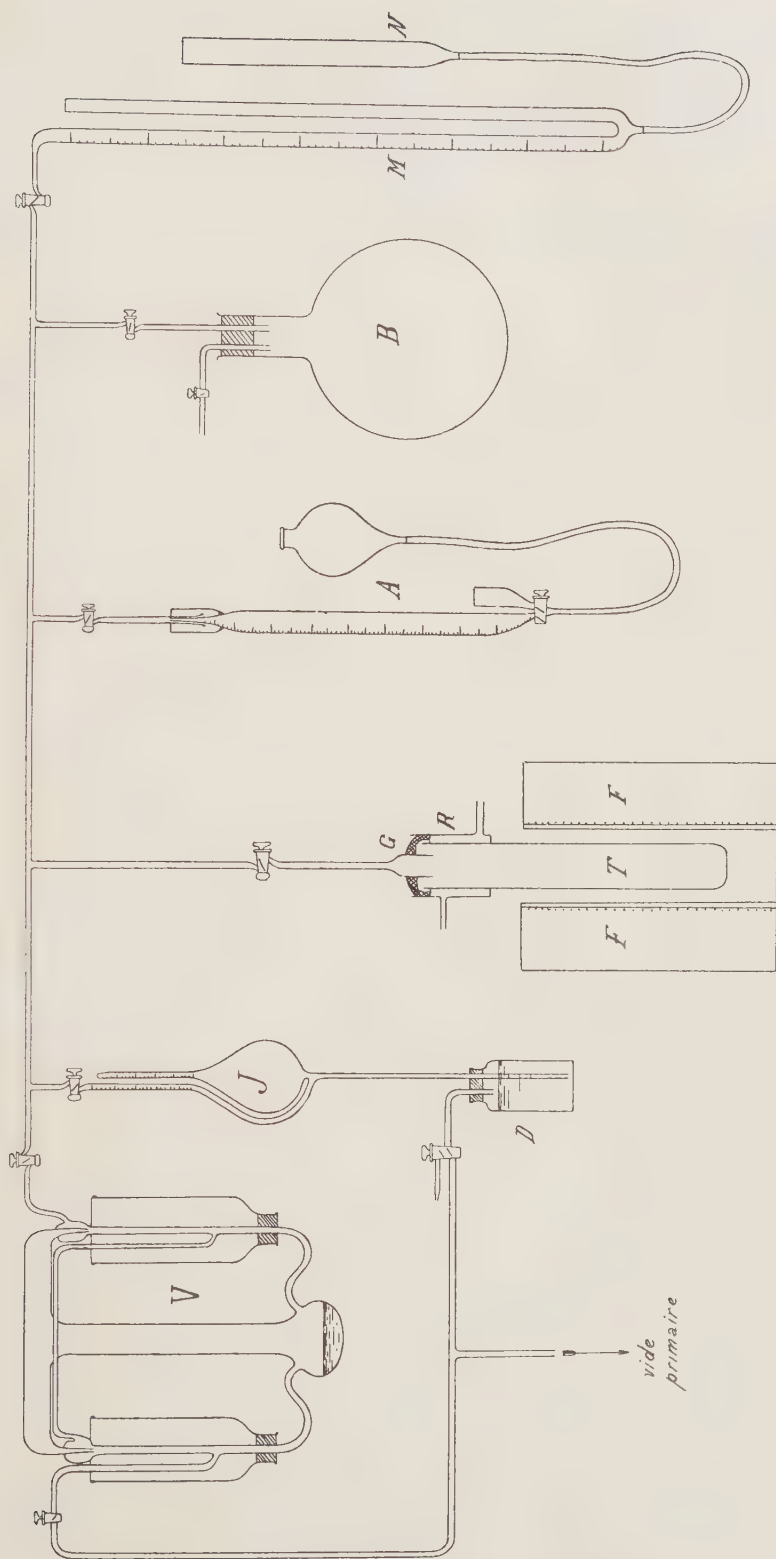


Fig. 2 Appareil pour l'étude de la nitruration du magnésium

Pour pouvoir ramener nos calculs à 760 mm et 0°, nous avons mesuré les volumes des diverses parties de nos appareils.

Nous opérons tout d'abord en introduisant dans l'intérieur du tube en porcelaine et, pour le protéger, un tube de fer. Mais l'expérience nous a montré qu'il était impossible de priver complètement le fer des gaz dissous.

Ainsi, un tube de fer de 15 cm de hauteur, 25 mm de diamètre, 1,5 mm d'épaisseur, lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau, à l'alcool et à l'éther, a donné les dégagements gazeux suivants :

a) En 4 heures : 33 cm³, (0,760), $\theta = 695^\circ$.

Le vide est ensuite fait à 2 mm.

b) En 24 heures : 18,5 cm³ (0,760), $\theta = 700^\circ$.

Nous avons fait le vide de 1 mm pendant 20 minutes.

c) Au bout de 10 heures : 61,5 cm³, $\theta = 800^\circ$.

24 heures : 113 cm³, $\theta = 860^\circ$.

Nous avons maintenu un vide inférieur à 1 mm pendant 2 heures.

d) Dégagement au bout de 20 heures : 24 cm³, $\theta = 900^\circ$.

Il est donc pratiquement impossible de priver le fer de ses gaz.

Nous avons alors dû adopter un autre dispositif.

Au fond du tube T (*fig. 2*), nous plaçons un creuset en porcelaine et au-dessus un autre tube de porcelaine protégeant le tube T.

Nous avons vérifié que les produits de réduction par le magnésium n'ont qu'une tension de vapeur négligeable. Nous avons en somme deux tubes concentriques et l'expérience nous a montré que la protection était suffisante.

Nous avons fait des expériences à température croissante pour essayer de déterminer les seuils d'attaque, ainsi que les vitesses de réaction. Nous avons ensuite opéré à température constante pour déterminer les tensions de vapeur.

Le métal utilisé pour les absorptions était pulvérisé ou tourné, et toujours fraîchement travaillé pour éviter autant que possible l'action des gaz atmosphériques.

Essais à température croissante.

Seuil de réaction. — Le seuil de la réaction dépend, dans une très large mesure, de la vitesse de chauffe.

Pour une vitesse de chauffe où l'on atteignait 700° en 4 heures, on put noter une absorption très nette à partir de 300°.

Dans une seconde expérience où l'on a atteint 700° en 2 heures 53 minutes, on n'aperçoit une absorption que vers 450°.

Par contre, dans un troisième essai où l'on atteint 700° en 2 heures 30 minutes, on note une absorption sensible à partir de 375°.

On peut en conclure qu'il n'y a pas de seuil d'absorption, à proprement parler. La nitruration se poursuit à toutes les températures à une vitesse plus ou moins grande et, en outre, elle dépend beaucoup de l'état de la surface

du métal. Ainsi nos expériences ont été faites sur du métal présentant une surface propre, le magnésium ayant été fondu dans le creuset avant l'adjonction de l'azote. Ceci explique que dans certains cas (lorsque le métal a été préalablement exposé à l'air) l'azote ne soit absorbé qu'à des températures bien plus élevées.

Vitesse d'absorption en fonction de la température. — Nous avons mesuré la variation de la vitesse d'absorption en fonction de la température. Nous avons pour cela déterminé le facteur :

$$\mu = \frac{V_2 - V_1}{\frac{1}{2} (V_1 + V_2)}$$

où V_1 et V_2 sont les volumes gazeux aux températures θ_1 et θ_2 .

Or, comme nos mesures ont lieu à volume constant, la pression et la température extérieures restant constantes, il suffit de faire le rapport des pressions observées.

Nous donnons ci-dessous les valeurs obtenues μ , en fonction de la température.

θ	637°	650°	662°	672°	682°	694°
μ	0,47	1,25	1,44	2,45	5,1	8,2
θ	702°	711°	717°	723°	731°	
μ	15	18,2	16	21	28	

On obtient une fonction logarithmique $\theta = a \log \mu$ ou $\theta_1 - \theta_0 = a \log \frac{\mu_1}{\mu_0}$.

Pour une élévation de température de 10°, la vitesse d'absorption est très approximativement multipliée par 5/3.

Ce fait explique que nous n'ayons pas trouvé de véritable seuil d'absorption. Pour les températures inférieures à 400°, l'absorption très faible est masquée par la dilatation gazeuse, due à l'élévation de température.

Essais à température constante.

Nous avons ensuite opéré à température constante, pour déterminer la variation de vitesse d'absorption en fonction de la quantité d'azote absorbée et de sa pression, ainsi que les tensions de dissociation des produits formés.

Régulateur de température. — La régulation de la température d'un four électrique peut être envisagée sous deux angles différents.

1° On peut régulariser l'intensité du courant passant dans l'enroulement chauffant.

2° Les variations de température du four peuvent commander les variations d'intensité de ce même courant.

Dans le premier cas, il n'y a aucun organe thermométrique, à l'intérieur du four, mais si l'on a un four destiné à être souvent ouvert, l'expérience montre que la température ne reste pas constante.

Par contre, dans le second cas, la présence d'un corps thermométrique commandant, par l'intermédiaire de relais, les variations du courant de chauffe, peut être gênante à l'intérieur d'un four.

Un grand nombre d'auteurs ont réalisé des régulateurs de température. On peut citer par exemple : H. WEISS ⁽¹⁾ qui place un corps thermométrique en quartz à l'intérieur du four. La dilatation d'un gaz qui y est contenu permet la commande de relais.

A. DANSETTE ⁽²⁾ qui place une barre de laiton à l'intérieur du four, la dilatation commande un relai.

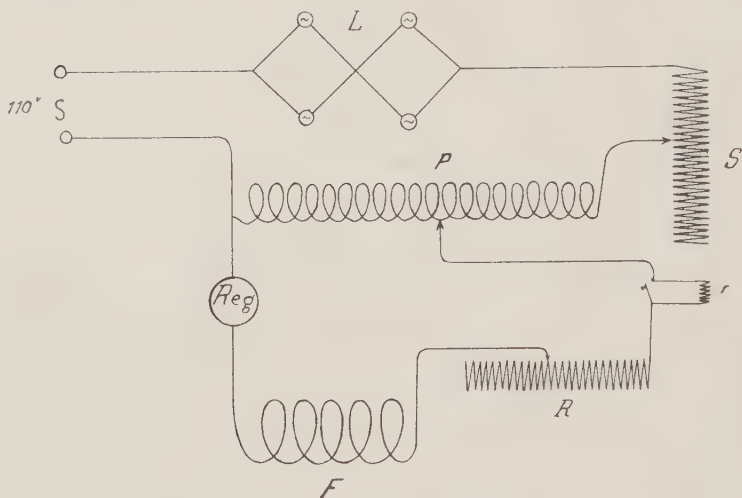


Fig. 3. — Montage du régulateur de température

P. HENRY ⁽³⁾ qui utilise des lampes fer-hydrogène et qui achève le réglage par la variation de self du circuit.

Mais le problème a été repris récemment par CHÉVENARD ⁽⁴⁾ qui, lui, a donné diverses solutions élégantes et d'un très grand intérêt pratique.

Cependant, ces appareils sont, ou bien trop délicats, ou bien peu précis, ou bien, plus simplement, trop coûteux.

Le problème qui se posait était double. Nous avons remarqué que le courant du secteur subissait, à certaines heures de la journée, des pointes d'une valeur de 20 %. Il était évident que, dans ces conditions, un régulateur très sensible ne pouvait fonctionner. Nous avons résolu le problème de la façon suivante (fig. 3).

Le courant du secteur passe dans des lampes fer-hydrogène et dans un potentiomètre P. Une résistance supplémentaire S permet d'obtenir la tension désirée aux bornes des lampes. Les lampes utilisées étaient du type 20-60 volts et deux ampères. Nous avons vérifié leurs caractéristiques en mettant deux

(1) H. WEISS. — Thèse sur la Cémentation métallique parue aux *Annales de chimie* 3, 212 (1933).

(2) DANSETTE. — *Acides et imides dérivées du Vanadium*, thèse, Paris 1927.

(3) P. HENRY. — Thèse, *Rech. exp. sur les vitesses de déformation des métaux à h°*, t. 1 Paris 1927.

(4) CHÉVENARD. — *R. M.* 28 453 (1931).

lampes en parallèle. La courbe obtenue en fonction de la différence de potentiel aux bornes est représentée *figure 4*.

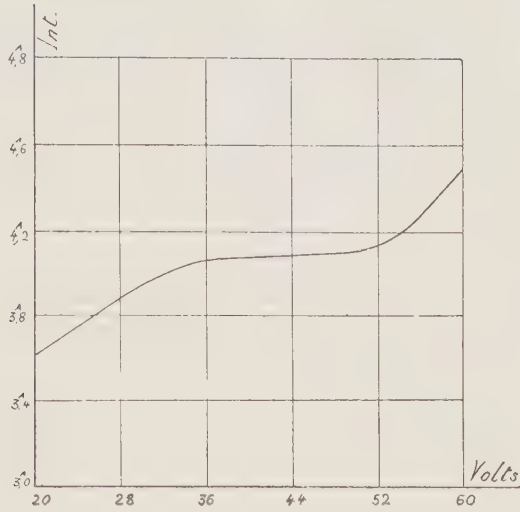


Fig. 4. — Caractéristiques de lampes fer-hydrogène

On voit que l'effet régulateur des lampes n'a lieu qu'entre 32 et 52 volts aux bornes, soit 20 volts de différence, ce qui correspond à peu près à la valeur des « pointes » du secteur.

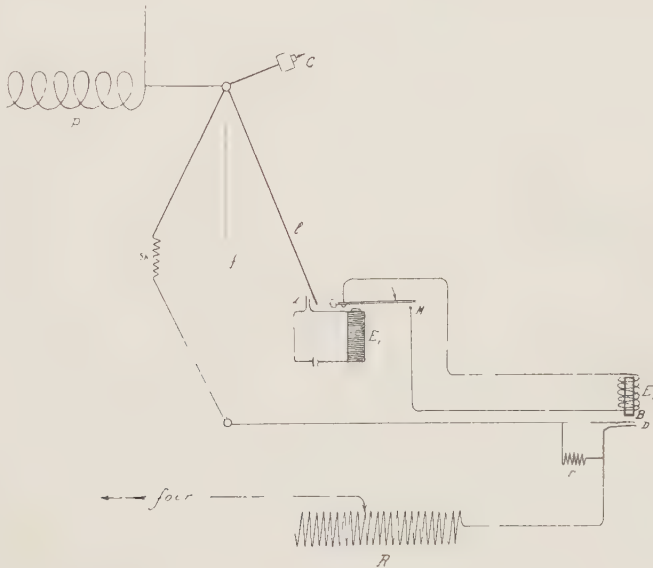


Fig. 5. — Montage du régulateur de température (détail)

En prenant le courant destiné à chauffer le four sur le potentiomètre P (*fig. 3*), il aura une intensité à peu près constante.

Pour achever la régulation, il nous suffira d'introduire ou d'enlever du circuit une faible résistance r , à l'aide du régulateur *Reg*.

Les courbes représentatives sont données *figure 6*. On voit que leur pente diminue quand le nombre d'absorptions d'azote qu'a subi le métal augmente. Mais il faut tenir compte du fait que le magnésium distille et qu'à 730° la pression de vapeur est voisine de 10 mm.

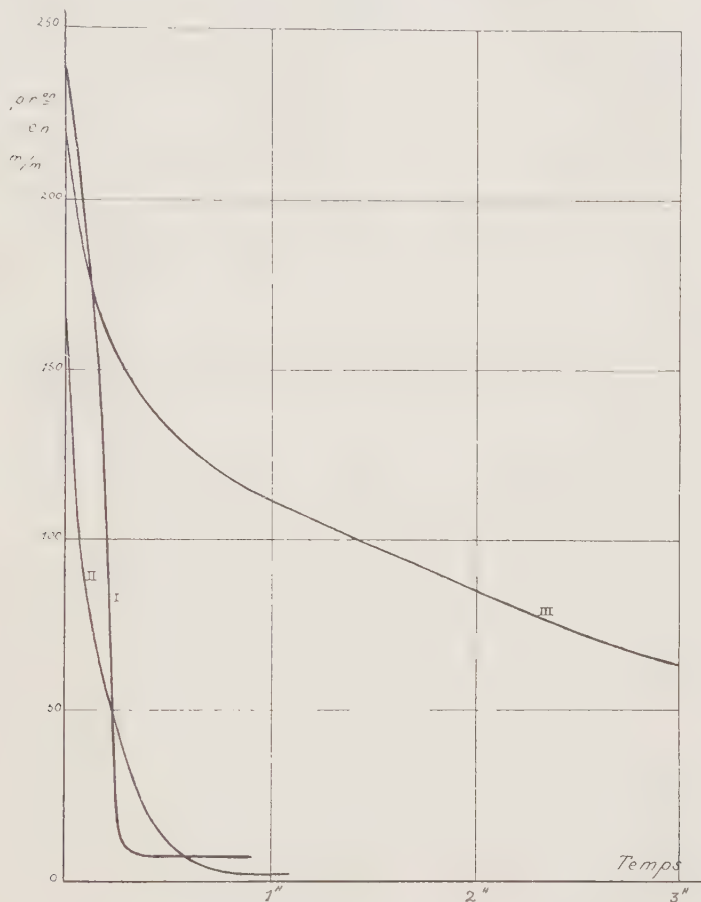


Fig. 6. — Courbes d'absorption de l'azote par le magnésium

Nous avons reporté les valeurs obtenues lors d'une absorption en coordonnées doublement logarithmiques (*fig. 7*), on voit que la courbe : pression-temps, sauf aux extrémités, est une droite. On a donc la relation :

$$\log t = a \log p + b$$

ou, en dérivant par rapport à t :

$$\frac{1}{t} = \frac{a}{p} \cdot \frac{dp}{dt} \quad \text{ou} \quad \frac{dp}{dt} = \frac{p}{t}.$$

Or, $\frac{dp}{dt}$ est la vitesse d'absorption, à un facteur constant près.

Donc, la vitesse d'absorption varie dans le même sens que la pression et diminue avec le temps. On a donc la formule :

$$\text{Vitesse} = A \frac{p}{t} \text{ à température constante.}$$

Vitesse d'absorption à température et pression constantes. — Cette formule montre que, si l'on maintient la pression constante, la vitesse d'absorption ne diminue qu'avec le temps.

Cette diminution peut être due soit à la formation à la surface du métal d'une pellicule imperméable à l'azote, soit à la disparition du magnésium par distillation ou par réaction.

Pour vérifier ces hypothèses, nous avons fait l'expérience suivante.

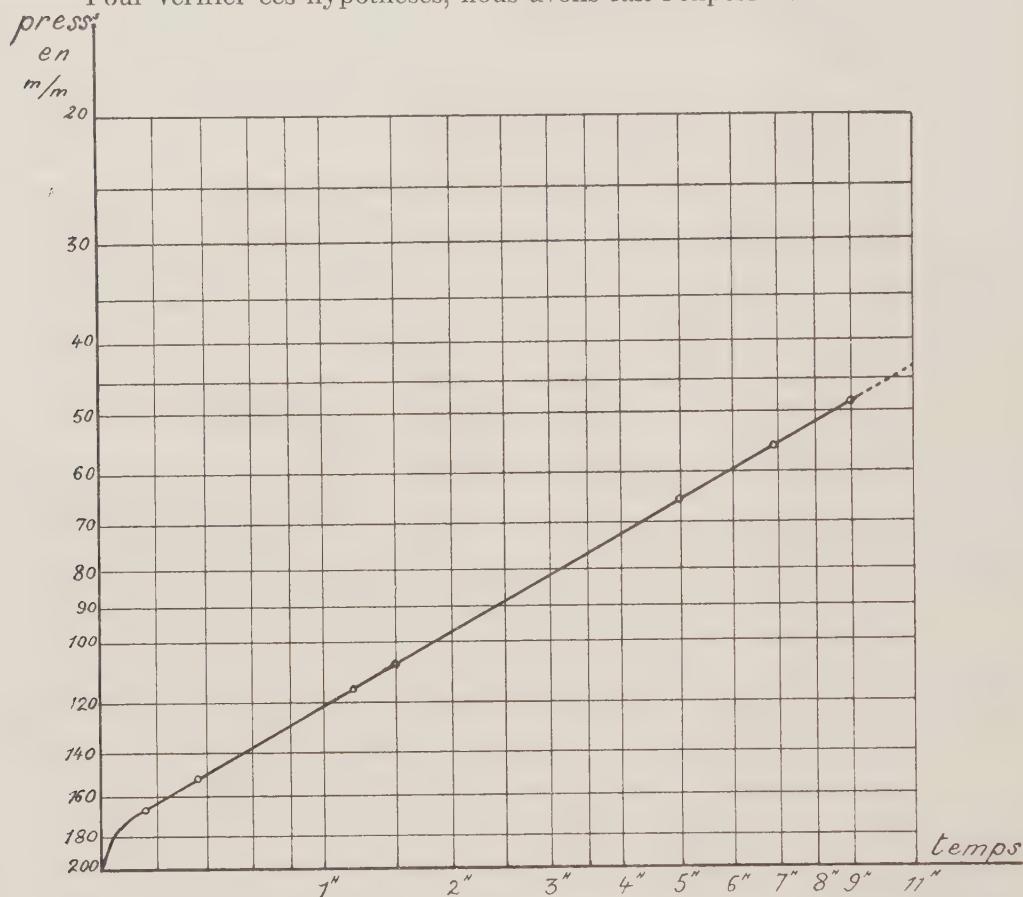


Fig. 7. — Absorption de l'azote par le magnésium

Du magnésium en un seul morceau assez volumineux est placé dans un four à 700°. Quand l'équilibre de température est réalisé, on envoie de l'azote, et on ne laisse varier la pression qu'entre de faibles limites entre 700 mm et 650 mm. On mesure chaque fois le temps nécessaire à cette variation qui permet de mesurer la vitesse d'absorption.

Or, si on a uniquement un effet de surface, la vitesse d'absorption doit diminuer rapidement, par suite de la faible surface du métal, par rapport à son volume.

S'il s'agit, par contre, d'une diminution due surtout à la distillation du magnésium, la vitesse doit rester constante pendant quelque temps.

En effet, la pression de l'azote est assez élevée, la température assez basse pour que la tension de vapeur ne soit que de 5 mm, et le volume assez important pour que la quantité distillée soit négligeable. L'expérience a montré qu'en effet, pour un intervalle de temps n'excédant pas 5 minutes, la vitesse d'absorption reste constante et ne dépend pas de la quantité d'azote absorbée.

Donc la diminution de vitesse d'absorption est due principalement à la disparition du magnésium. La couche de nitrure formée, sauf à l'origine, est perméable à l'azote. A ce propos, nous citerons les expériences de TAMMANN ⁽¹⁾ qui, en observant la couleur des lames minces de nitrure, avait conclu à une loi de formation logarithmique. Nous verrons en effet, plus loin, qu'il y a une région, à l'origine, où notre loi ne s'applique pas.

Tension de dissociation du système magnésium-azote.

Pour obtenir les tensions de dissociation des produits formés par la réaction de l'azote sur le magnésium, nous avons essayé de les obtenir, soit par absorption d'azote par le magnésium, soit par dégagement par le nitrure.

Nous avons déjà donné (*fig. 6*) quelques courbes d'absorption.

On voit que lorsqu'on envoie de l'azote, il y a tout d'abord diminution très rapide de la pression qui s'arrête à une certaine valeur p_1 .

Si l'on renvoie de l'azote, la pression descend à une valeur p_2 inférieure à p_1 . Si maintenant on fait le vide, la pression remonte à une autre valeur p_3 . Et si l'on envoie de l'azote, la pression finale est très voisine de p_3 . Si l'on fait plusieurs expériences, les valeurs atteintes, soit par dégagement, soit par absorption d'azote, pour la même température, sont égales à p_3 .

Si maintenant on fait varier la température, on obtient une courbe très nette jusqu'à vers 950° (*fig. 8*) et qui correspond au tableau de valeurs ci-dessous. Nous donnons en pointillé les tensions de vapeur du magnésium, d'après HARTMANN et SCHNEIDER ⁽²⁾.

TABLEAU 2

TEMPÉRATURE	VALEUR	MODE DE MESURE
degrés	millimètres	
670	2,0	absorption
664	2,2	dégagement
675	2,2	absorption
727	2,7	—
805	5,5	dégagement
825	6,3	—
845	7,8	—
867	9,9	absorption
1027	57	dégagement
1040	67	—

(1) TAMMANN. — *Z. Anorg. chem.* 124, 25 (1922).

(2) HARTMANN et SCHNEIDER. — *Z. Anorg. chem.* 180-275, 1929.

On voit que, sauf au voisinage du point de fusion, la tension de dissociation des nitrures est inférieure à la tension de vapeur du magnésium. Par contre, au-dessous de 670° , les tensions sont du même ordre de grandeur. Aux températures supérieures à 670° le nitrure est donc plus stable que le magnésium.

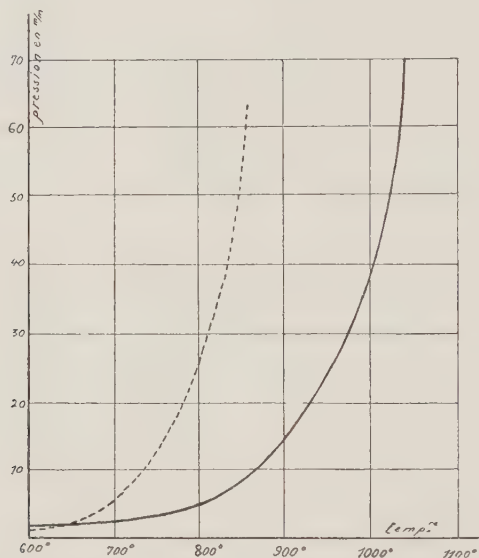


Fig. 8. — Tension de dissociation du nitrure de magnésium

Solubilité du nitrure. — Nous avons vu que par absorption directe d'azote, la limite de tension atteinte est intermédiaire entre celle du magnésium et celle du nitrure. Ceci nous permet d'envisager une certaine solubilité du nitrure dans le métal. Cette solubilité diminue avec la température et, lors du refroidissement, il y a décomposition du nitrure et dégagement de l'azote. Ceci explique que, dans certains alliages surchauffés et coulés en coquille, il se forme une pellicule de nitrure mordorée entre les cristaux.

Le remède est celui qu'a enseigné la pratique : maintenir le métal fondu à une température très voisine du point de solidification, de façon à provoquer la décomposition des nitrures.

Produit intermédiaire de formation. — Certaines courbes d'absorption présentent des anomalies à l'origine, la vitesse semble être assez lente, puis s'accélère pour obéir ensuite aux lois que nous avons étudiées précédemment.

D'autre part, quand on ouvre le tube à la température ordinaire si l'on verse les produits obtenus, on remarque en plus du nitrure jaune, des petits cristaux grisâtres dont quelques-uns s'enflamment en produisant une petite détonation.

Si l'on frotte les parois du tube, au-dessous de la zone où a distillé le magnésium, on provoque des crépitements analogues à ceux que l'on produit avec l'iodure d'azote. Il se forme donc un produit décomposable par le choc, la

décomposition libérant le magnésium qui s'enflamme à l'air. Il est donc possible qu'en plus du nitrure Mg_3N_2 , il se soit formé un azohydrate de magnésium MgN^6 qui jouit des propriétés des azohydrates, en particulier, la décomposition par le choc. D'ailleurs, CLUSIUS ⁽¹⁾, MOLDENHAUER et MÖTTIG ⁽²⁾ ont montré que la nitruration des métaux alcalins se faisait par l'intermédiaire de l'azohydrate. On peut donc penser que le magnésium suit le même processus et c'est ce qui expliquerait les anomalies observées au début de l'absorption.

Conclusions.

On voit donc que le nitrure de magnésium a une tension de dissociation relativement basse. Sa formation est facilitée par la surchauffe du métal.

De plus, sa solubilité dans le magnésium fait que la présence de flux ne peut le faire disparaître. Il est la principale cause des « champignonages » observés lors de la coulée. Pour éviter son action, il suffit de maintenir le métal avant la coulée pendant un certain temps (une demi-heure) à une température voisine de son point de solidification.

A la température ordinaire dans un métal ayant subi des traitements mécaniques, il joue seulement le rôle d'une impureté passive.

(1) CLUSIUS. — *Z. anorg. ch.* 194, 47 (1930).

(2) MOLDENHAUER et MÖTTIG. — *Berichte*, 62 (2) 1954 (1929).

CHAPITRE II

ÉTUDE des FLUX

Définition et utilité des flux

Les alliages riches en magnésium présentent, à l'état fondu, une grande affinité pour les gaz atmosphériques (oxygène, azote, gaz carbonique, vapeur d'eau). Il faut donc les protéger, lors de leur fusion, de l'action de ces différents gaz. La première solution, mais non la plus pratique, consiste à les fondre dans une atmosphère inerte d'hydrogène, ou mieux d'argon ⁽¹⁾. La seconde utilise la fusion sous un « flux » constitué par une substance liquide à la température de fusion de l'alliage, et qui possède la propriété d'envelopper le métal fondu d'une couche liquide l'isolant de l'extérieur.

Propriétés

Un flux doit posséder les propriétés suivantes pour assurer une bonne protection du métal pendant la fusion :

1° Sa densité doit être assez voisine de celle de l'alliage qu'il doit protéger, mais inférieure.

2° Sa viscosité doit être telle que la couche protectrice soit continue, sans lacune, même si l'on brasse.

3° Il ne doit avoir aucune action chimique sur le métal.

4° Il doit posséder un point de fusion inférieur à celui du métal qu'il doit protéger.

On a donc intérêt à prendre des « flux » très peu visqueux, possédant des points de fusion assez bas. Mais, il faut également que lors de la coulée, il ne se produise pas d'entraînement de « flux ». Il y a là deux propriétés contradictoires. On arrive à les concilier en ajoutant, à la fin de la fusion, un élément augmentant considérablement la viscosité.

Différents flux employés

Les flux sont généralement à base de chlorures. Les plus anciens sont des mélanges de chlorure de magnésium avec, soit du chlorure de sodium, soit du chlorure de potassium, ce dernier flux correspondant à la carnallite.

(1) CHAUDRON et HÉRENGUEL. — C. R. 195, 1273 (1932).

Certains flux sont de composition plus complexe.

HUME-ROTHIERY et ROWELL ⁽¹⁾, lors de l'étude du système binaire magnésium-cadmium, emploient un flux ayant la composition :

Mg Cl ²	anhydre	896
K Cl	—	320
Ca F ²	—	40
Na Cl	—	60.

La tendance actuelle est de rechercher des flux exempts de chlorures. En effet, les traces de ces flux, entraînées par le métal lors de la coulée, constituent des amorces de corrosion diminuant la valeur des pièces métalliques.

HARDOUIN et DE FLEURY ⁽²⁾ préconisent un flux à base d'acide borique et de borate de soude. DELAUAUX ⁽³⁾ emploie des flux boratés. CAILLON et DE FLEURY ⁽⁴⁾ emploient pendant la fusion un *flux de base* formé de chlorures de sodium et de magnésium. Un flux correctif rend ensuite le mélange des deux flux suffisamment dense pour provoquer sa décantation par brassage mécanique et entraîner avec lui les différentes impuretés non métalliques qui se trouvent dans le métal. Toute trace de chlorure se trouve donc éliminée. La protection du métal est alors assurée par un *flux de coulée*, peu dense et exempt de chlorures.

Mais le problème se posait pour nous de façon différente. Notre but étant principalement l'étude du système magnésium-silicium-zinc ; nous désirions posséder un flux suffisamment fluide pour protéger l'alliage durant les différentes phases de l'analyse thermique et lui éviter d'être souillé, soit par des impuretés, telles que des nitrures, engendrées par l'atmosphère du four, soit par l'introduction d'éléments étrangers provenant de l'attaque du creuset.

Étude des systèmes ClK — Cl²Ba et ClK — ClLi

Nous nous sommes proposés d'étudier les systèmes chlorure de baryum-chlorure de potassium et chlorure de lithium-chlorure de potassium.

Il nous était en effet nécessaire de connaître exactement quels seraient les phénomènes thermiques que ces flux introduiraient dans le système et quelle serait leur importance.

Produits employés.

Les produits employés étaient des produits purs, pour analyse (MERCK).

Le chlorure de baryum, à la température ordinaire, se présente sous forme d'un hydrate Cl²Ba, 2 H²O. Nous l'avons desséché, après l'avoir pulvérisé,

(1) HUME, ROTHIERY et ROWELL. — *J. Inst. of metals* 38, 137 (1927).

(2) HARDOUIN et DE FLEURY. — Étude des flux d'épuration et de protection du magnésium et de ses alliages, *Public. scient. du Ministère de l'Air*, n° 28 1933.

(3) DELAUAUX. — *Bull. soc. chim.* (5) 1 419 (1934).

4) CAILLON et DE FLEURY. — *C. R.* 196 53 (1933).

à une température de 175°, bien supérieure à celle où la variété hydratée cesse d'être stable (environ 120°).

Les chlorures de lithium et de potassium furent pulvérisés et desséchés à des températures supérieures à 100°.

Les constituants étaient pesés exactement et fondus dans un tube en Pyrex placé au centre d'un creuset de fer bourré de sable et pesant environ 300 g. L'ensemble possédait une capacité thermique telle, qu'abandonné à lui-même après l'extinction du four, la vitesse de refroidissement n'était pas supérieure à 10° par minute aux environs de 500°.

Le couple était une soudure de chromel et d'alumel, isolé à l'amiante. Il plongeait directement dans le mélange des sels fondus. Nous n'avons observé aucune attaque appréciable et le mélange coulé après plusieurs analyses restait blanc.

Le chauffage se faisait dans un four Mecker, non soufflé, et de conduite beaucoup plus souple qu'un four électrique. Le poids total des produits, pour chaque expérience, était voisin de 13 grammes.

Nous évitions autant que possible la surchauffe. En effet, la tension de vapeur des sels fondus croît très rapidement avec la température. Ainsi, d'après MAIER ⁽¹⁾ BaCl² a pour tension de vapeur 0,7 mm à 1 070° et 4,4 mm à 1 162°. On voit cependant que cette tension est négligeable près du point de fusion (923°).

Pour LiCl, MAIER donne les chiffres suivants :

881°	4 mm
930°	11,3
1023°	36
1352°	760 par extrapolation.

On voit que la tension est plus élevée que pour BaCl².

Pour KCl, GRANDADAM ⁽²⁾ trouve :

798°	0,4 mm
810°	0,6
890°	3,5
920°	5,0

Par contre, HORIBA et BABA ⁽³⁾ trouvent des valeurs supérieures.

800°	4,5 mm
900°	7,0
950°	13,0

La tension est donc loin d'être négligeable dès que l'on dépasse le point de fusion (776°) et est, en particulier, beaucoup plus forte que celle du chlorure de baryum.

(1) MAIER. — *Tech. paper* 360, *Dep. of the Inst. Bur. of Mines*, Washington 1925.

(2) GRANDADAM. — *Thèse* Strasbourg, 1925, *Annales de chimie*, 5, 218 (1926).

(3) HORIBA et BABA. — *Bull. chem. Soc. Japan*, 3, 11 (1928).

De plus, si l'on chauffe longtemps à l'air des chlorures fondus, il y a formation d'oxychlorures. Mais cette réaction est très lente au voisinage du point de fusion. Pour juger de son influence, nous avons opéré sur un même échantillon quatre réchauffements et quatre refroidissements successifs, en dépassant chaque fois la température de fusion de 30° environ. Les phénomènes thermiques se sont produits sensiblement aux mêmes températures; les faibles variations observées ne sont pas toutes de même sens et sont de l'ordre des erreurs d'expériences.

Système chlorure de baryum-chlorure de potassium.

Le système chlorure de baryum-chlorure de potassium a été étudié par RUFF (1).

Cet auteur signale l'existence du composé défini ClK, 2Cl²Ba et la formation de deux eutectiques correspondant aux concentrations moléculaires de 25 % et 40 % en Cl²Ba. Ce système a encore été repris par VORTISCH (2).

Voici le tableau des résultats que nous avons obtenus (tableau 3).

TABLEAU 3. — Système ClK-Cl²Ba

CONCENTRATIONS		ARRÊTS (t°C)			
Cl ² Ba	ClK	Refroidissement		Échauffement	
4,39	95,60	755	655	755	657
9,29	90,70	727	654	—	657
17,16	82,84	692	656	694	657
19,95	80,05	684	656	684	655
23,76	76,24	663	657	663	657
25,00	75,00	—	658	—	655
32,35	67,65	658	645	657	646
37,00	63,00	654	645	654	644
38,44	61,65	652	647	652	645
39,93	60,06	—	644	649	—
43,82	56,17	655	646	661	646
48,36	51,64	700	646	701	646
61,14	38,86	764	645	—	646

Les températures notées sont, en général, des moyennes. Certaines températures n'ont pu être notées au réchauffement.

La figure 9 représente le diagramme d'équilibre. Contrairement à ce qu'avait affirmé RUFF, le composé défini ClK, 2Cl²Ba n'existe pas.

Pour la composition moléculaire Cl²Ba=25 %, on observe un point de transition. La position des lignes eutectiques montre qu'il y a eu en ce point formation d'un composé défini correspondant à la formule ClK, 3Cl²Ba et fondant à 656°.

(1) RUFF. — *Ber. chem. Ges.* 36 2357 (1903).

(2) VORTISCH. — *Dissert.*, Berlin 1914.

Il n'existe, en outre, qu'un seul eutectique, correspondant à la composition moléculaire $\text{Cl}^2\text{Ba} = 42,75 \%$ et fondant à 645° .

On voit que l'on peut former entre 25 et 43 % de Cl^2Ba toute une gamme de mélanges, dont la température de fusion soit égale ou inférieure à 656° . Ils sont, en outre, très fluides et pourraient être utilisés comme flux pour des alliages de densité supérieure à 1,8.

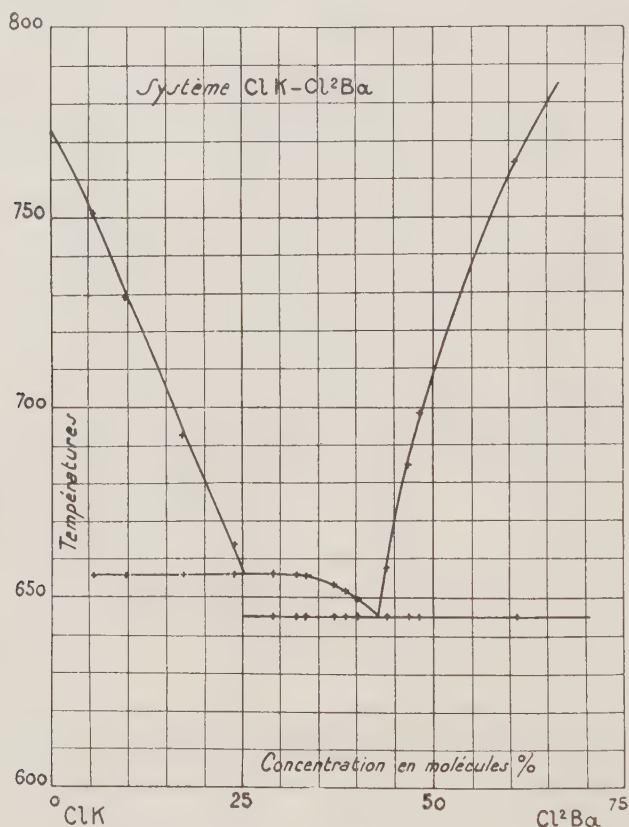


Fig. 9. — Système chlorure de baryum-chlorure de potassium

REMARQUE. — Lors de l'étude de ce système, nous n'avons observé que de très faibles surfusions, de l'ordre de quelques degrés. Les courbes d'enregistrement étaient régulières et les pointes bien marquées.

Il n'en est pas de même pour le système chlorure de baryum-chlorure de lithium, où l'on observe fréquemment des surfusions de l'ordre de 50° .

Système chlorure de potassium-chlorure de lithium.

Ce système a déjà été étudié par ZEMCZUCHNY ⁽¹⁾ qui le signalait comme un système sans point de transition, ne formant qu'un seul eutectique, fondant à 352° , pour la concentration moléculaire de 40,47 % de ClK. KEITEL ⁽²⁾ repit

(1) ZEMCZUCHNY. — Z. Anorg. chem. 65 403 (1910).

(2) KEITEL. — N. Jahrb Min. Berlin 52 A 378 (1925).

ensuite cette étude et confirma les résultats de ZEMCZUCHNY, quant à l'allure générale du diagramme, mais donna 359° comme température de fusion de l'eutectique et 41,7 % de ClK pour sa composition.

TABLEAU 4. — Système ClK-ClLi

CONCENTRATIONS		ARRÊTS (°C)			
ClK	ClLi	Refroidissement		Réchauffement	
0	100	607	—	503	—
13,41	86,58	542	354	544	—
25,37	74,62	468	352	467	352
28,82	71,17	444	353	443	354
38,22	61,77	378	354	375	355
44,20	55,80	396	355	—	352
50,38	49,62	460	354	—	354
55,70	44,30	520	354	—	355

Nous donnons ci-dessus nos résultats exprimés en concentrations moléculaires (tableau 4). Les sels avaient été desséchés pendant un jour à l'étuve à 150°.

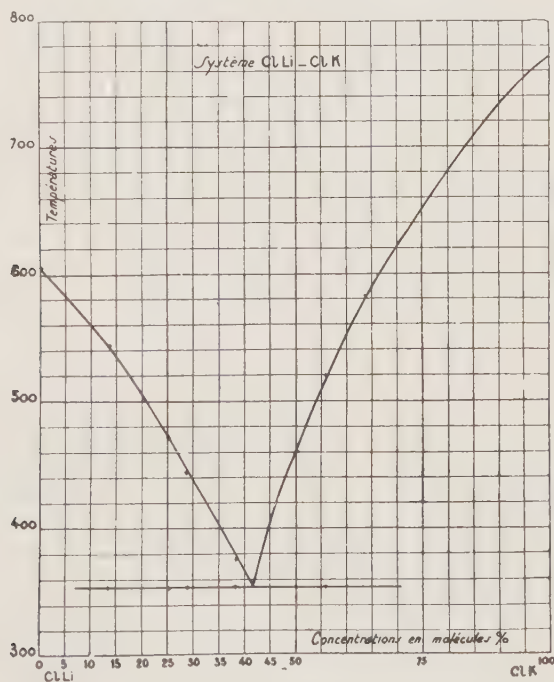


Fig. 10. — Système Li Cl-KCl

La figure 10 donne le diagramme d'équilibre. On voit que nous trouvons pour l'eutectique la concentration de 41,7 % de ClK, d'accord avec KEITEL, et comme point de fusion 354°.

La pente très forte du liquidus, rend l'observation assez délicate.

Les points sont peu marqués et, au réchauffement, leur observation est parfois impossible. C'est ce qui explique que certaines valeurs ne soient pas reportées sur le tableau 4, lors du réchauffement.

Propriétés. — Le système CLi-ClK présente l'avantage de posséder un point de fusion très bas, et d'être très peu visqueux. Il ne peut être question de l'employer industriellement, par suite de son prix élevé, mais il constitue le flux idéal pour l'étude d'un diagramme d'équilibre par analyse thermique. En effet :

1° Par suite de son bas point de fusion, il réalise une protection efficace vis-à-vis des gaz atmosphériques.

2° La faible viscosité empêche tout contact du métal avec les parois du creuset et le tube protecteur du couple.

3° La forte pente de son liquidus fait que la solidification commençante disparaît complètement lors de l'enregistrement thermique des transformations d'un alliage.

4° Il est sans action sur le magnésium fondu : en effet, GRUBE et BURKHARDT (1) ont montré, grâce à des recherches spectrophotiques, que la réaction :



par laquelle le lithium pourrait s'unir au magnésium, n'a pas lieu. Le magnésium fondu sous flux à base de chlorure de lithium est absolument exempt de lithium.

Nous avons donc adopté ce flux lors de l'établissement du diagramme d'équilibre du système ternaire magnésium-silicium-zinc.

(1) GRUBE et BURKHARDT. — *Z. Elektrochemie*, 35 315 (1929).

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE THERMIQUE des ALLIAGES TERNAIRES et APPLICATION au SYSTÈME Mg-Zn-Si

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE THERMIQUE des ALLIAGES

Un corps qui n'éprouve aucune transformation dans les limites de température considérées, suit la loi de refroidissement suivante :

$$\theta = \theta_0 e^{-\frac{K}{c} t}$$

où θ est la température du corps (l'enceinte étant supposée à 0); θ_0 la température initiale; t le temps; c la chaleur spécifique; K une constante.

On voit que la formule précédente représente une courbe exponentielle. S'il se produit un dégagement anormal de chaleur, cette courbe est modifiée et présente alors des anomalies que l'analyse thermique permet d'étudier.

Méthode d'étude

La méthode la plus générale consiste à étudier la courbe de refroidissement en fonction du temps $f(\theta, t) = 0$.

S'il ne se produit pas d'anomalie, cette courbe est une exponentielle. Au moment où se produit l'anomalie, la courbe se détache de l'exponentielle en présentant un changement de courbure. RENGADE ⁽¹⁾ a démontré que la courbe correspondant à l'anomalie est une branche d'hyperbole équilatère dont les asymptotes varient suivant les transformations.

Mais ces anomalies ne sont pas toujours très apparentes.

De façon à augmenter la visibilité des phénomènes, on peut se proposer d'étudier la dérivée de la courbe de refroidissement $\frac{d\theta}{dt} = f'(t)$ ou, autrement dit,

(1) RENGADE. — *Revue métall.* 7, 89 (1910).

la vitesse de refroidissement. On voit que, lors d'une anomalie, la courbe présentera une pointe, par suite de la diminution de la vitesse. Lors d'un palier, la vitesse est nulle.

On peut encore augmenter la sensibilité en prenant l'inverse de la courbe précédente en étudiant la courbe $\frac{dt}{d\theta}$. Autrement dit, le problème revient alors à mesurer le temps dt mis par l'alliage pour voir sa température varier de $d\theta$. En pratique, on prend pour $d\theta$ une valeur de quelques degrés. Nous savons que lors d'un palier, la vitesse de refroidissement devient nulle. Donc, sa dérivée inverse devrait prendre une valeur infinie. Nous verrons plus loin, qu'en pratique, il n'en est rien. On voit de toute façon que cette méthode amplifie les anomalies.

Appareils enregistreurs utilisés

Divers appareils enregistreurs ont été basés sur ces différentes méthodes. Pour éviter autant que possible le facteur personnel, on s'est efforcé de les rendre automatiques.

Les appareils de RENGADE, COSTE, KURNAKOW enregistrent photographiquement la courbe de refroidissement $\theta = f(t)$.

Le reproche que l'on peut faire à ces appareils, c'est qu'ils manquent de sensibilité. Les phénomènes faiblement exothermiques sont estompés, par suite de la forme exponentielle de la courbe d'une part, et, d'autre part, à cause de la largeur du trait photographique.

L'appareil de DEJEAN enregistre directement la courbe : *température, vitesse de refroidissement*. Cet appareil est très délicat et convient surtout pour les recherches sur les aciers.

ROSENHAIM ⁽¹⁾ et une firme américaine utilisent des appareils semi-automatiques enregistrant la courbe *température — inverse de la vitesse de refroidissement*. Les exemples de courbes publiées, ainsi que les résultats obtenus par ces appareils, nous ont poussés à utiliser leur méthode.

L'appareil que nous avons imaginé, à cet effet, diffère notablement des appareils existants, autant par sa conception que par les dispositifs adoptés pour parvenir au but désiré.

Étude de l'appareil enregistreur

Principe.

Nous venons de voir que le problème consistait à noter le temps dt mis par l'alliage étudié pour voir sa température varier d'une quantité $d\theta$, que l'on se fixe arbitrairement. Il suffira ensuite de noter cette grandeur, en fonction de la température, pour obtenir la courbe cherchée.

(1) ROSENHAIM. — *J. Inst. of Metals*, 15, 160 (1915); 42, 39 (1929).

Voici comment a été conçu l'appareil enregistreur. Supposons que nous venions de faire une mesure. La suivante sera faite lorsque la température du corps aura baissé de p degrés. Il faut que l'appareil note le temps séparant ces deux mesures et reparte immédiatement de zéro, de manière à noter exactement le temps séparant les deux mesures suivantes.

Il faut, de plus, que l'appareil soit à même de noter les températures auxquelles les mesures sont faites. A des intervalles réguliers de température, les pointages seront équidistants.

Imaginons que le long de la génératrice d'un cylindre se déplace d'un mouvement uniforme, un chariot portant une pointe. La pointe n'est pas en contact avec le cylindre, sauf au moment d'une mesure où elle vient y marquer un point. L'ordonnée de ce point représentera le temps écoulé entre deux mesures.

Après le pointage, le chariot portant la pointe retourne à la position de départ, se renclanche et repart le long du cylindre.

Pendant ce temps, le cylindre a tourné d'un certain angle. La mesure suivante se fera donc suivant une autre génératrice. De la sorte on obtiendra finalement une série de points déterminant une courbe où les ordonnées correspondront aux quantités $\frac{dt}{d\theta}$ et les abscisses aux températures.

Mais on voit qu'après la mesure, pendant le pointage, le retour à zéro et le renclanchement, il s'écoule nécessairement un temps mort, qui peut être différent d'une mesure à l'autre. Dans le but de faire disparaître cette cause d'erreur, les appareils américains portent deux styles, qui servent alternativement : au moment où l'un pointe, l'autre part de zéro.

Mais il y a une autre solution possible. Pour une vitesse de refroidissement de 10° par minute (ce qui est déjà rapide) si l'on fait un pointage tous les deux degrés, douze secondes sépareront une mesure de la précédente. Or, le pointage, le retour à zéro et le renclanchement du chariot demandent au maximum deux secondes.

Si au lieu de compter les temps immédiatement après une mesure, nous ne commençons à les compter que trois secondes après, nous serions certains que le chariot partirait de sa position de zéro. Pour la courbe obtenue, il y aurait uniquement décalage de l'axe des abscisses, sans influencer en rien sur la courbe elle-même. C'est cette solution que nous avons adoptée dans notre appareil.

Description.

Un moteur à vitesse constante I (*fig. 11*) entraîne par l'intermédiaire d'une vis sans fin, un arbre fileté V, placé verticalement entre deux plateaux A et B. Parallèlement à cet arbre, se trouve une tige carrée B pouvant pivoter autour de son axe vertical. Enfin, un cylindre C, d'axe vertical, est disposé également entre les deux plateaux.

Plateau inférieur. — La figure 12 représente une vue en plan du plateau inférieur A. On voit que la tige filetée B sert de guide à un chariot, portant

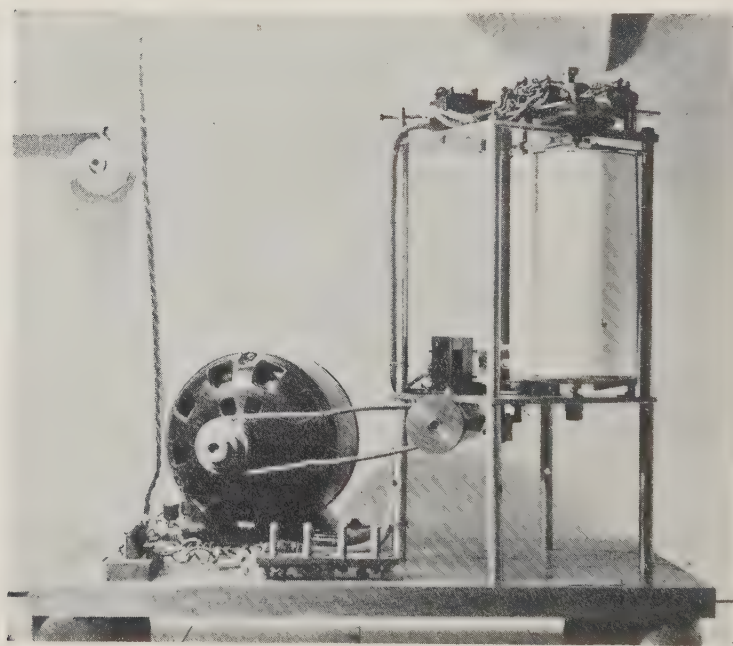
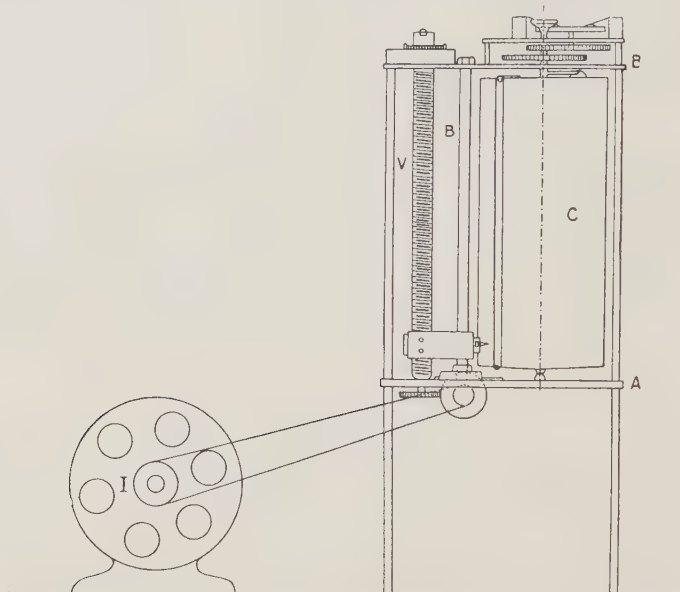


Fig. 11. — Vue générale de l'appareil enregistreur

d'un côté une pointe N et, de l'autre, une demi-bague filetée A. Au moment de l'enclenchement, cette demi-bague vient s'appuyer sur l'arbre fileté V et entraîne le chariot. La pointe N se déplace alors d'un mouvement uniforme le long de la génératrice du cylindre.

Le pivotement de la tige carrée est commandé par une plaquette P, dans laquelle elle est encastrée. A cette plaquette est fixée une palette en fer

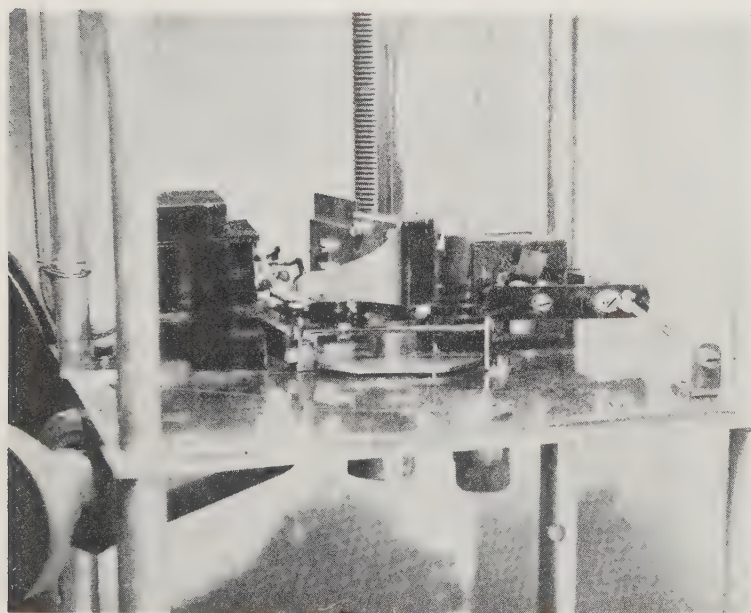
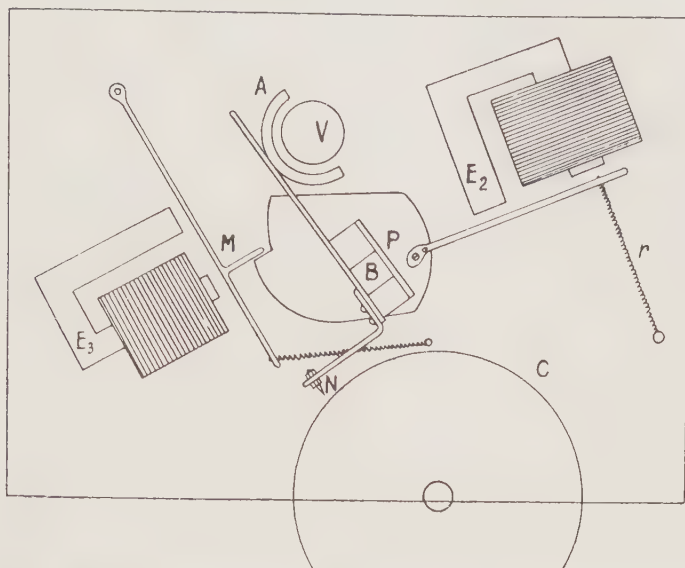


Fig. 12. — Plateau inférieur

pouvant se déplacer dans le champ de l'électro-aimant E_2 . Une autre palette sur laquelle peut agir un électro-aimant E_3 porte un ergot pouvant s'engager dans une échancrure de la plaque P quand l'électro-aimant E_2 vient de la faire pivoter. De la sorte, le chariot ne peut se renclancher.

Plateau supérieur. — La *figure 13* représente les éléments du plateau supérieur. L'électro-aimant E_1 peut libérer par l'intermédiaire de son armature O, un ergot placé en L. La libération de cet ergot provoque l'entraînement, par l'arbre fileté V (*fig. 11*), d'un train d'engrenages entraînant, d'une part, un disque D, d'autre part, le cylindre C. Quand le disque D a fait exactement un tour, l'ergot libéré par l'armature O, s'efface et cesse d'entraîner le train d'engrenages. Quand le disque fait ainsi un tour, le cylindre ne tourne que d'un angle de 3° .

Ce disque est en ébonite et porte un contact en cuivre G.

Par suite de la rotation, ce contact vient court-circuiter successivement deux paires de lames de ressort F_1 et F_2 qui correspondent aux électro-aimants E_2 et E_3 du plateau inférieur (*fig. 12*).

Fonctionnement.

Au moment d'une mesure, l'observateur actionne l'électro-aimant E_1 (*fig. 13*). La libération de l'ergot L provoque la rotation du disque D portant le contact G. Lorsque G passe sous les lames F_2 , l'électro-aimant E_2 provoque le pivotement de la tige carrée B et, par suite, du chariot. La pointe N marque un point sur le cylindre et la demi-bague A quitte l'arbre fileté V. A ce moment, par suite de la rotation du disque D, le circuit de l'électro-aimant E_2 est de nouveau ouvert, la plaquette P tend à provoquer le renclanchement du chariot sous l'action du ressort r , mais l'ergot M l'en empêche. Le chariot portant la demi-bague A et la pointe N tombe en chute libre le long de la tige carrée B. Comme il n'est pas équilibré, il y a léger frottement le long de la tige et il reste à zéro sans rebondir.

Mais, pendant ce temps, le disque D continuant à tourner, le contact G passe sous les lames F_1 et ferme le circuit de l'électro-aimant E_3 . Le retrait de l'ergot M libère la plaquette P qui pivote et provoque le renclanchement du chariot.

Nous avons vu que le disque faisait exactement un tour. Le contact G partira donc toujours de la même position. Par suite, le déclanchement, le pointage et le renclanchement se produiront toujours au bout du même temps après la mesure.

Nous sommes donc parvenu ainsi à éliminer l'influence du temps mort.

Or, pendant que se réalisaient ces différentes opérations : pointage, retour à zéro et renclanchement du chariot, le cylindre tournait d'un angle de 3° . Comme le cylindre a 10 cm de diamètre, chaque point sera inscrit sur une génératrice différente du cylindre, chaque génératrice étant distante de près de 3 mm de la précédente.

Particularités.

L'appareil répond également à d'autres conditions dont voici les principales :

1° On peut vouloir adopter au réchauffement et au refroidissement une

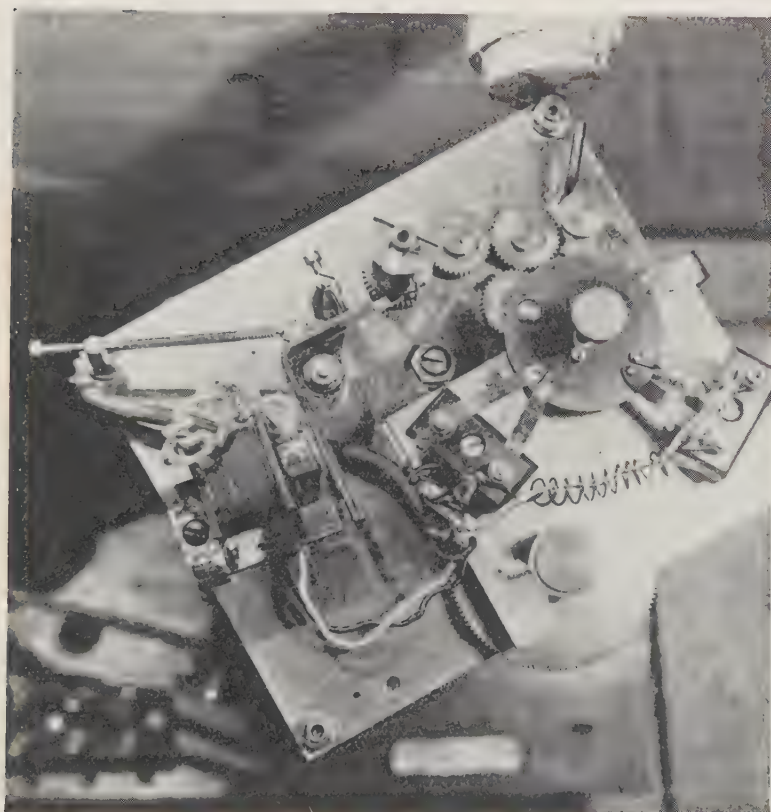
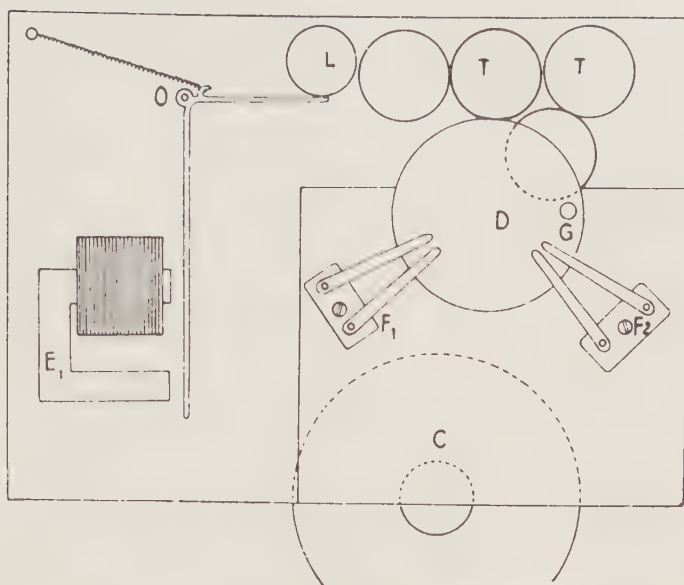


Fig. 13. — Plateau supérieur

même échelle de température, en effectuant les deux enregistrements sur le même papier, de façon à les avoir parallèlement. De la sorte, les différences de température deviennent facilement visibles. Pour cela, il est nécessaire d'inverser le sens de rotation du cylindre. On y arrive à l'aide du train d'engrenages T (*fig. 13*). Mais ceci provoque également la rotation du disque D, dans le sens opposé à celui de la flèche et, par suite, la manœuvre d'enclenchement est commandée avant celle de déclenchement. Pour que ces opérations s'effectuent dans leur ordre logique, il est nécessaire d'inverser les circuits des électro-aimants E_2 et E_3 . On y arrive à l'aide d'un inverseur, non noté sur le schéma, mais que l'on voit à gauche de la photographie accompagnant la *figure 11* sur le devant de la planche de base.

2° On peut également, soit enclancher, soit déclancher le chariot sans provoquer la rotation du cylindre. La disposition des circuits électriques permet ces opérations.

3° Il est quelquefois intéressant d'utiliser des vitesses de refroidissement très différentes les unes des autres, sans pour cela modifier la forme et la grandeur des courbes enregistrées.

Il est alors nécessaire de posséder différentes vitesses d'enregistrement. Nous en avons adopté trois : la course verticale du chariot (15 cm) peut durer soit 2,5, soit 5, soit 10 minutes.

4° Il peut se faire également que, si l'on veut conserver une grande sensibilité pour l'étude des réactions faiblement indiquées, d'autres phénomènes prennent alors une importance exagérée. Ainsi, au voisinage immédiat d'un eutectique ternaire important, si l'on veut obtenir pour la cristallisation de l'eutectique secondaire une pointe de 1 cm, la pointe indiquant l'eutectique ternaire atteint parfois 30, 40 et même 50 cm, en adoptant la plus grande vitesse. Or, la tige filetée n'a que 15 cm de hauteur. Il serait donc impossible d'enregistrer de pareilles pointes, tout au moins de mesurer leur longueur, ce qui est important si l'on veut tracer les diagrammes de TAMMANN.

Le problème a été résolu de la façon suivante. En haut de la tige filetée, une palette de forme spéciale provoque le déclenchement du chariot, la marque d'un point et le retour à zéro. Il suffit alors, à l'aide de la commande de déclenchement indépendante, de marquer un point à zéro et, ensuite, d'enclancher. La frappe se fera sur la même génératrice du cylindre que lors de la première montée du chariot.

Pour obtenir la grandeur du palier eutectique, il suffit d'ajouter à la longueur de la pointe obtenue, l'écart des deux points précédemment marqués.

Utilisation.

Pour profiter de toute la précision que peut nous donner cet appareil, nous utilisons, pour l'observation des phénomènes thermiques, un dispositif potentiométrique, dont nous donnons ci-contre le schéma (*fig. 14*).

Le couple C est en circuit avec un galvanomètre G et un potentiomètre P. En dérivation se trouve un millivoltmètre V, Chauvin et Arnoux, à trois sensibilités. Nous utilisons la sensibilité maximum, correspondant à une résistance de 225 ohms de l'appareil.

Le potentiomètre (1000 ohms) est en circuit, soit avec un accumulateur de 2 volts, soit avec une pile sèche avec prises multiples du modèle utilisé en T. S. F. pour la polarisation. La résistance R est soit de 45 000, soit de 50 000 ohms.

Le galvanomètre G est un « Cambridge » sensible à 10^{-8} ampère, d'une résistance de 25 ohms. Il donne un spot lumineux très fin, fourni par une lampe à ruban de tungstène (alimentée sous 4 volts et 16 ampères) sur une règle graduée située à 1,25 m.

Le galvanomètre est monté sur des supports en fonte posés sur la table, sans l'intermédiaire de blocs de caoutchouc, et pesant environ 80 kg. De la sorte, il s'est révélé insensible aux vibrations extérieures, provoquées soit par la rotation du moteur de l'appareil enregistreur, soit par le passage d'un véhicule lourd et rapide dans la rue voisine. La *figure 15* donne une photographie de l'installation.

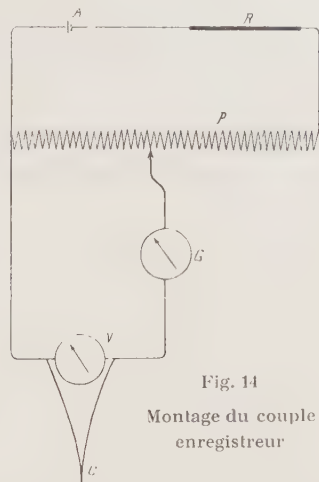


Fig. 14
Montage du couple
enregistreur

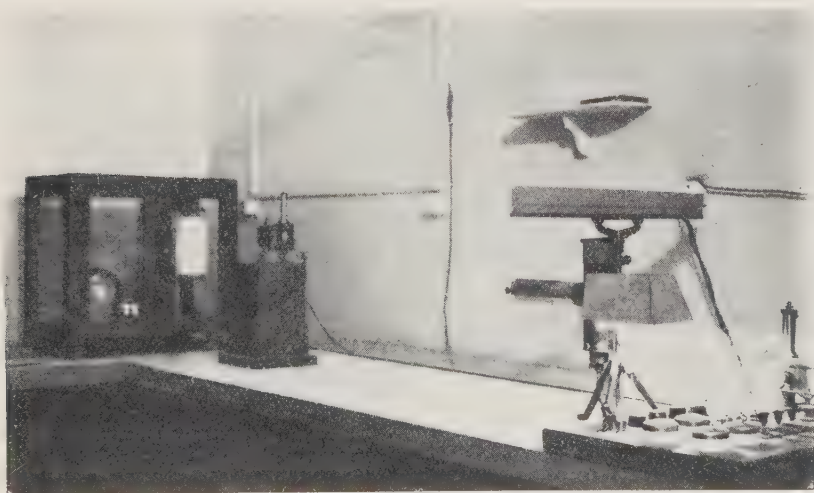


Fig. 15. — Vue générale de l'installation d'enregistrement

A gauche, se trouve l'appareil enregistreur dans sa cage, devant lequel est placé le galvanomètre sur son support. L'échelle graduée ainsi que la lampe sont situées à droite. Une petite lampe, munie d'un abat-jour, permet d'éclairer la planche où se trouvent les manipulateurs de commande de l'appareil enregistreur et le millivoltmètre.

La *figure 16* donne un schéma du montage de cette planche. En haut, à gauche, se trouve placée une plaque d'ébonite où sont fixés un inverseur bipolaire N et quatre rhéostats ou potentiomètres R_1 , R_2 , R_3 et R_4 . L'inverseur N permet l'utilisation de l'installation, soit pour deux postes différents d'analyse thermique, soit pour l'observation des températures de recuit et pour l'analyse thermique. R_1 est un rhéostat de 2 ohms permettant de shunter le galvanomètre si on cesse d'utiliser le dispositif potentiométrique.

R_2 est un potentiomètre de 50 ohms, permettant l'utilisation de l'installation pour l'analyse thermique différentielle.

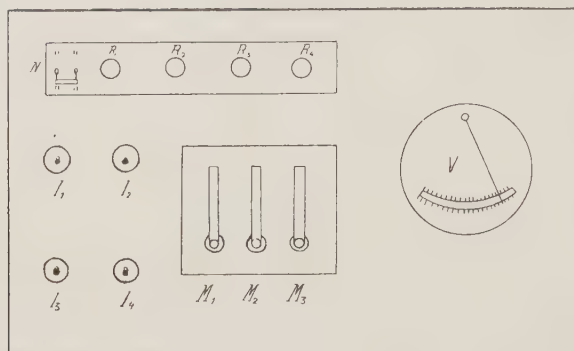


Fig. 16. — Plan du tableau pour l'analyse thermique

R_3 est le potentiomètre de 1 000 ohms servant pour l'analyse thermique par la méthode potentiométrique.

R_4 est un rhéostat de 200 ohms, placé dans le circuit du galvanomètre, et qui est surtout utile pour l'observation des températures inférieures à 300°.

I_1 , I_2 , I_3 et I_4 sont des interrupteurs.

I_1 est placé sur le circuit du moteur, I_2 sur celui de la pile ou de l'accumulateur, I_3 sur celui de la lampe à ruban de tungstène, I_4 sur celui de la lampe éclairant le tableau.

M_1 , M_2 , M_3 sont des manipulateurs de commande de l'appareil enregistreur. M_1 commande le déclenchement du chariot, M_2 l'enclenchement et M_3 correspond au mouvement général.

V est le millivoltmètre permettant la mesure des températures correspondant aux graduations de la règle. Sa précision est de l'ordre du degré.

La *figure 17* représente le plan de câblage de la planche de commande.

On voit que dix lignes, dans les conditions considérées de fonctionnement en partent ou y aboutissent. Le rhéostat R_1 et le potentiomètre R_2 ne sont pas branchés.

Sensibilité.

Aux environs de 800°, le déplacement du spot d'un bout à l'autre de la règle graduée de 0,50 m correspond à un intervalle de température d'environ

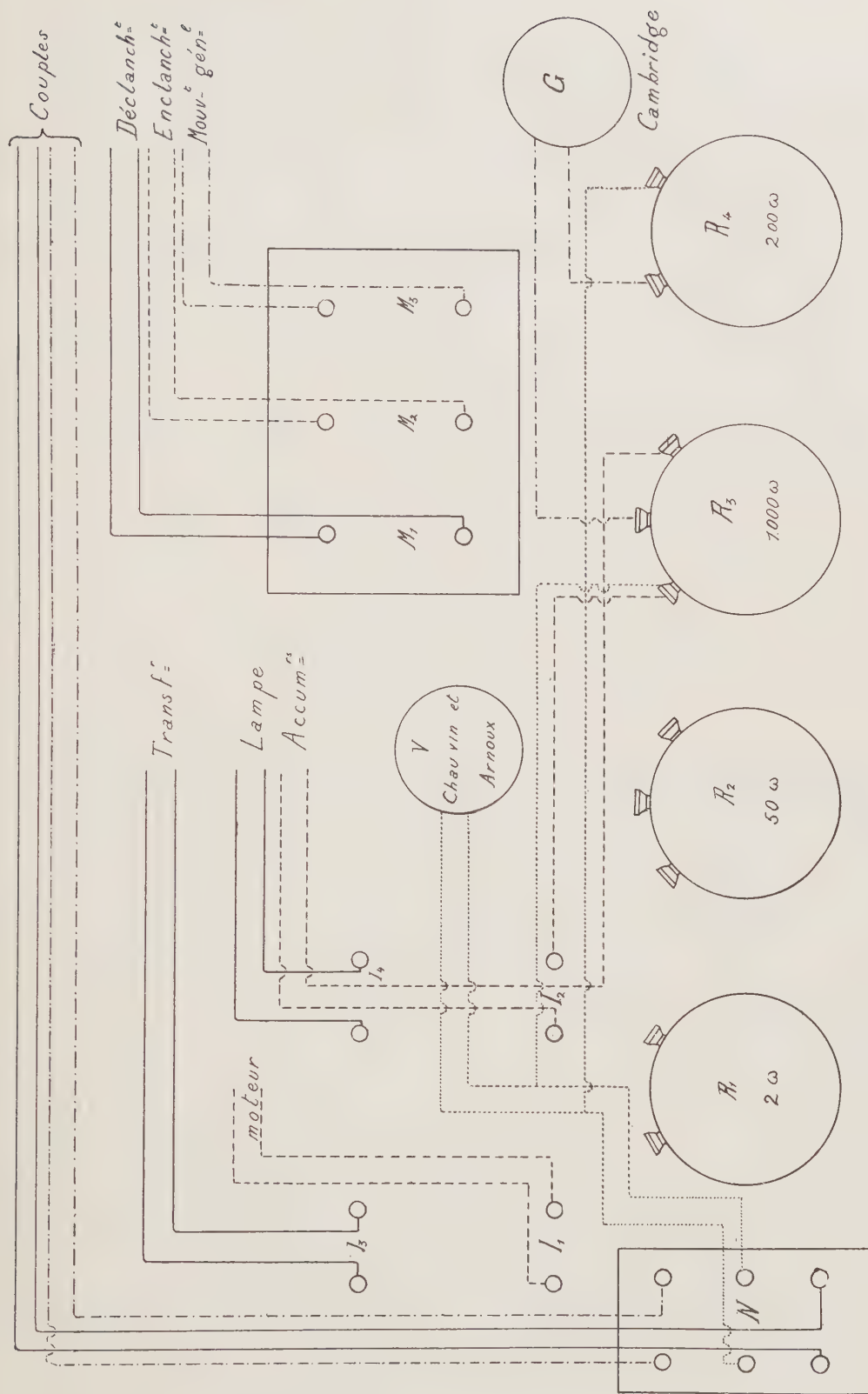


Fig. 17. — Plan de montage des appareils d'analyse thermique

150°, en utilisant une résistance fixe R (*fig. 14*) de 50 000 ohms, et un accumulateur de 2 volts. Les pointages se faisant chaque fois que le spot passait sur les divisions correspondant aux centimètres, on voit que l'on marquait un point tous les 3° environ.

En utilisant une résistance fixe de 45 000 ohms et une pile sèche de 3 volts, les pointages se faisaient tous les 2°.

Aux environs de 300°, en utilisant le premier montage, les observations avaient lieu à des intervalles de température peu supérieurs à 1°.

Nous voyons donc que la précision que permet d'atteindre cet appareil, est bien supérieure à celle que permettent d'atteindre les autres appareils d'analyse thermique.

Nous allons maintenant chercher à établir au point de vue théorique la forme des courbes que l'on doit obtenir et nous donnerons ensuite quelques exemples des courbes enregistrées.

Formes des courbes obtenues

On sait qu'un corps A , placé à une température θ , dans une enceinte dont la température est θ_0 suit la loi de refroidissement $\theta - \theta_0 = ke^{-at}$.

C'est une courbe exponentielle.

Courbes sans anomalies.

Considérons à nouveau le montage adopté pour l'analyse thermique (*fig. 18*). Soit r_0 la résistance propre du galvanomètre, ρ celle de la partie du potentiomètre introduite dans le circuit, V la différence de potentiel entre les points a et b . Dans ce circuit on a :

$$(1) \quad dV = (r_0 + \rho) di$$

soit $d\omega$ la déflexion du spot sur la règle graduée. Aux petits angles, elle est proportionnelle à di . On a donc :

$$(2) \quad di = a d\omega$$

et :

$$(3) \quad dV = a (r_0 + \rho) d\omega.$$

Pour que l'intensité passant dans le galvanomètre soit toujours voisine de zéro, il faut faire varier la résistance ρ que le potentiomètre introduit dans le circuit. Cette valeur de ρ est fonction de la f. e. m. V et on a la relation :

$$(4) \quad \rho = \beta V.$$

En portant dans l'équation (3), on a :

$$(5) \quad dV = a (r_0 + \beta V) d\omega$$

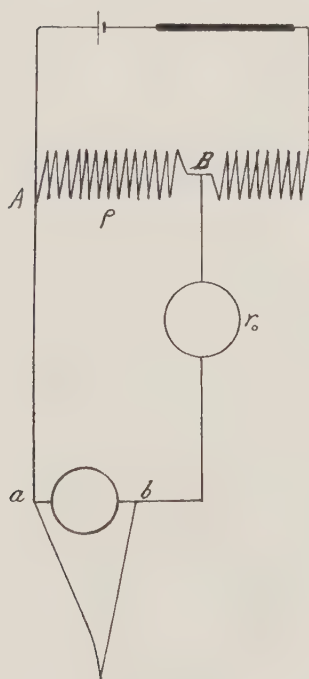


Fig. 18

Circuit du couple d'analyse thermique

ou :

$$(6) \quad \frac{dV}{r_0 + \beta V} = a d\omega.$$

Or, la f. c. m. V du couple est pratiquement une fonction linéaire de la température θ :

$$(7) \quad V = \gamma (\theta - \theta_0) = C \cdot e^{-\alpha t}.$$

D'où :

$$dV = -\alpha \cdot V \cdot dt.$$

L'équation (6) devient alors :

$$(8) \quad \frac{-\alpha \cdot V}{r_0 + \beta \cdot V} dt = a d\omega.$$

Nous cherchons à établir la courbe $f\left(\frac{dt}{d\omega}, \theta\right)$. Or, les températures étant repérées au moyen de V , nous établissons les courbes $f\left(\frac{dt}{d\omega}, V\right)$. Nous avons donc l'équation :

$$(9) \quad \frac{-\alpha}{a} \left(\frac{V}{r_0 + \beta V} \right) \frac{dt}{d\omega} = 1.$$

C'est une hyperbole équilatère qui admet pour asymptotes :

$$V = 0$$

et :

$$\frac{dt}{d\omega} = -\frac{\beta a}{\alpha}.$$

Nous avons posé $\beta V = \rho$. Or, pour les températures supérieures à 600°, ρ devient trente à quarante fois plus grand que r_0 , que l'on peut négliger.

Dans ces conditions, les courbes d'enregistrement sont pratiquement des droites. On voit que ce fait facilite beaucoup les lectures.

Quand les températures sont plus faibles, et que l'on ne peut négliger r_0 , on doit ajouter aux abscisses de la droite $\frac{dt}{d\omega} = -\frac{\beta a}{\alpha}$, les abscisses correspondantes de l'hyperbole. La *figure 19* donne l'allure d'une courbe d'enregistrement sans anomalies.

Cas où il se dépose des cristaux purs.

Considérons un alliage de deux corps A et B (*fig. 20*). Soit c_1 la concentration moléculaire en A; $c_2 = 1 - c_1$ celle en B. Il se dépose à partir d'une certaine température du corps A.

Supposons qu'il se soit déposé s molécules de A. La concentration en B du liquide a augmenté, et on a maintenant la concentration c'_2 , avec le rapport :

$$(1) \quad \frac{c'_2}{1} = \frac{c_2}{1-s} \text{ ou } c_2 = c'_2 (1-s).$$

Considérons maintenant le liquidus du diagramme d'équilibre.

Dans un petit intervalle, il se confond avec sa tangente et on peut écrire :

$$d(c'_2 - c_2) = d\theta \operatorname{tg} \alpha.$$

En posant :

$$\operatorname{tg} \alpha = k \quad \text{et} \quad \theta = y.$$

on a :

$$(2) \quad c'_2 - c_2 = k \cdot y.$$

De (1) et (2), on tire :

$$(3) \quad s = \frac{ky}{ky + c_2}.$$

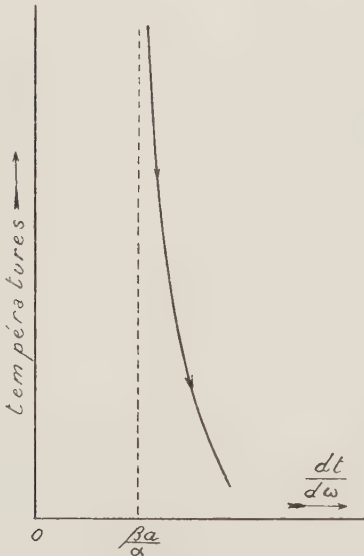


Fig. 19

Courbe de refroidissement sans anomalie

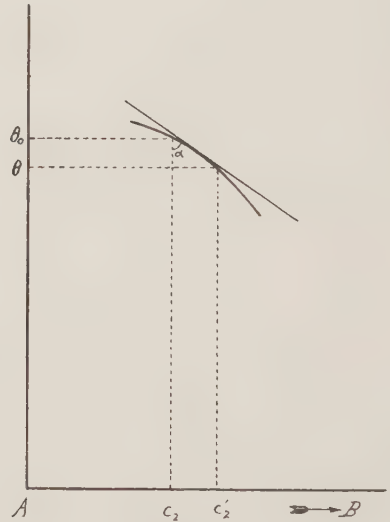


Fig. 20

Portion de liquidus

Cherchons maintenant à établir l'équation de la courbe $\frac{dt}{dy} = f(y)$.

Nous admettons pour cela que la chaleur spécifique du mélange liquide se calcule d'après la méthode des mélanges, en partant des chaleurs spécifiques m_1 et m_2 des constituants A et B.

Nous admettrons que la chaleur de solidification L est une constante pendant toute la durée de la solidification.

La quantité de chaleur dégagée se compose :

- 1° De la chaleur perdue par la phase liquide.
- 2° De la chaleur perdue par la phase déjà solidifiée.
- 3° De la chaleur de solidification.

La chaleur perdue par la phase liquide est :

$$(1 - s) [m_1 (1 - c'_2) + m_2 c'_2] dy.$$

La chaleur perdue par la phase solide est, en admettant que m' est sa chaleur spécifique :

$$s m' dy.$$

et la chaleur de solidification de la quantité ds est :

$$L ds.$$

d'où :

$$(4) \quad dq = (1 - s) [m_1 (1 - c'_2) + m_2 c'_2] dy + s m' dy + L ds.$$

Or, nous avons vu précédemment que, si la différence de température entre le corps qui se refroidit et l'enceinte est assez forte, la courbe $\frac{dt}{dy} = f(y)$ est pratiquement une droite.

Donc, la quantité de chaleur perdue est proportionnelle au temps.

d'où :

$$dq = \lambda dt.$$

En portant dans l'équation (4) les valeurs de s et de c'_2 trouvées précédemment, on obtient l'équation générale :

$$\lambda dt = \frac{c_2 m_1 + k m' y}{ky + c_2} dy + c_2 (m_2 - m_1) dy + k c_2 \frac{L dy}{(ky + c_2)^2}$$

que l'on peut encore écrire :

$$(5) \quad \frac{\lambda dt}{dy} = m' + c_2 (m_2 - m_1) + c_2 \frac{(m_1 - m')}{ky + c_2} + \frac{k c_2 L}{(ky + c_2)^2}.$$

Supposons $m_1 = m_2 = m'$, l'équation se simplifie et donne :

$$(6) \quad \frac{\lambda dt}{dy} = m + \frac{k c_2 L}{(ky + c_2)^2}.$$

On voit qu'il y a superposition à une droite $\lambda \frac{dt}{dy} = m$, d'une courbe de la forme : $\frac{a}{(by + d)^2}$. Cette courbe ne peut avoir de valeurs négatives.

Elle partira donc de l'origine. Au-dessus, on aura uniquement la droite $\lambda \frac{dt}{dy} = m$.

Pour $y = 0$, c'est-à-dire lors du dépôt du premier cristal solide, nous aurons $\lambda \frac{dt}{dy} = m + \frac{k c_2 L}{(c_2)^2}$, ou en admettant $c_2 \neq 0$, $\frac{\lambda dt}{dy} = m + \frac{k L}{c_2}$.

On en déduit immédiatement :

1° La valeur de la pointe, à l'origine, diminue quand c_2 augmente, c'est-à-dire quand on s'éloigne du corps pur.

2° Quand k diminue, c'est-à-dire quand la pente du liquidus augmente, la pointe est de moins en moins marquée.

Quand nous avons le corps pur, c_2 s'annule. L'équation (6) montre que, sauf pour la valeur $y = 0$, la courbe $\lambda \frac{dt}{dy}$ sera une droite $\frac{dt}{dy} = \frac{m}{\lambda}$.

Pour :

$$y = 0 = c_2, \lambda \frac{dt}{dy} = m + \frac{k c L}{c^2}.$$

Le terme $\frac{k c L}{c^2}$ prend la forme $\frac{k L}{0}$, ce qui donnerait donc à $\frac{dt}{dy}$ une valeur infinie. Mais, dès que tout le corps s'est déposé, L s'annule. On a alors la forme $\frac{0}{0}$; on ne peut appliquer les règles classiques, puisqu'on ignore les rapports existants entre L et c , mais on comprend très bien que, puisque l'on ne se trouve plus qu'en présence d'un solide, la température varie.

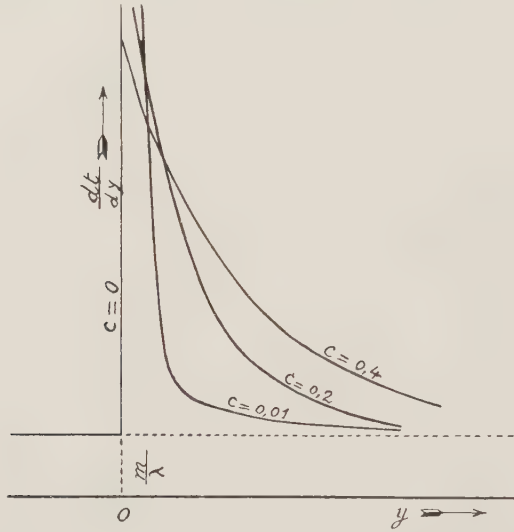


Fig. 21. — Forme théorique de courbes d'enregistrement

Donc $\frac{dt}{dy}$ ne prend pas une valeur infinie. Et on aura pour l'enregistrement une pointe correspondant à la température de solidification du corps pur. La longueur de cette pointe marquera la longueur du palier de solidification.

Si $c_2 \neq 0$, on a vu qu'il fallait ajouter à la droite $\frac{dt}{dy} = \frac{m}{\lambda}$ la courbe $\frac{k c L}{(k y + c)^2}$. La figure 21 donne quelques exemples de ces courbes pour des valeurs arbitraires de $c = 0,01$, $c = 0,2$ et $c = 0,4$.

La courbe $\left(\lambda \frac{dt}{dy} - m \right) (k y + c)^2 = k c L$ admet pour asymptotes :

$$\frac{dt}{dy} = \frac{m}{\lambda} \text{ et } y = -\frac{c}{k}.$$

On voit qu'à mesure que c augmente, l'asymptote $L \frac{c}{k}$ remonte de plus en plus vers les valeurs négatives, ce qui étale de plus en plus la courbe. C'est son intersection avec la droite $y = 0$ qui détermine la longueur de la pointe. Mais on voit que le front est toujours raide.

Si $m_1 \neq m_2 \neq m_3$, on reprend l'équation :

$$\lambda \frac{dt}{dy} = \frac{[m' + c_2 (m_2 - m_1)] (ky + c_2)^2 + c_2 (m_1 - m') (ky + c_2) + kc_2 L}{(ky + c_2)^2}.$$

On voit que pour les valeurs négatives de y , donc quand $m' = 0$, la courbe sera :

$$\lambda \frac{dt}{dy} = c_2 (m_2 - m_1) + \frac{c_2 m_1}{ky + c_2}$$

mais, comme il n'y a encore eu aucun dépôt $k = 0$, donc :

$$\lambda \frac{dt}{dy} + c_2 (m_2 - m_1) + m_1.$$

On aura donc toujours une droite d'équation :

$$\frac{dt}{dy} = \frac{1}{\lambda} [c_2 (m_2 - m_1) + m_1]$$

ou :

$$\frac{dt}{dy} = \frac{1}{\lambda} (c_2 m_2 + c_1 m_1).$$

Pour les valeurs positives de y , on voit qu'il faut ajouter à la courbe précédente : $\lambda \frac{dt}{dy} = \frac{kc_2 L}{(ky + c_2)^2}$, les abscisses d'une hyperbole équilatère :

$$\frac{dt}{dy} (ky + c_2) = \frac{c_2}{\lambda} (m_1 - m')$$

qui admet les mêmes asymptotes que la première courbe. Ceci contribue encore à arrondir les courbes.

Il est évident que les courbes calculées supposent que tout l'ensemble de l'alliage est isotherme, que la conductibilité thermique est très grande, et qu'il se trouve isolé, c'est-à-dire que le circuit dans lequel il se trouve n'intervient pas. En pratique, ces conditions ne sont pas rigoureusement réalisées, et les courbes théoriques sont un peu déformées et en particulier quand les phénomènes sont peu importants, elles sont arrondies et le front n'est plus raide.

Pour un alliage ternaire, la forme des courbes doit être la même.

Lors du dépôt primaire de A, on aurait, en appelant c_1 et c_2 les concentrations de B et C, la mise en équation :

$$dq = (1 - s) \{ m_1 c'_1 + m_2 c'_2 + m_3 [1 - (c'_1 + c'_2)] \} dy + m'_3 s dy + L . ds.$$

On voit que c'est la même équation que précédemment. Seuls varieront les coefficients. La forme de courbe de dépôt primaire reste identique. Pour le dépôt secondaire, on aura l'équation :

$$dq = (1 - s' - s) [m_1 + c''_1 + m_2 c''_2 + m_3 (1 - c''_1 - c''_2)] dy + (m'_3 s + m'_2 s') dy + L ds$$

qui a la même forme.

Exemples de courbes.

Nous allons maintenant donner quelques exemples de courbes directement enregistrées (*fig. 22*).

La courbe I représente le refroidissement d'un alliage binaire magnésium silicium à 7,0 % de silicium. Le refroidissement est noté dans le sens de la flèche. La première pointe, la plus petite, marque la cristallisation commençante à 775° environ. La seconde est causée par l'eutectique à 640°.

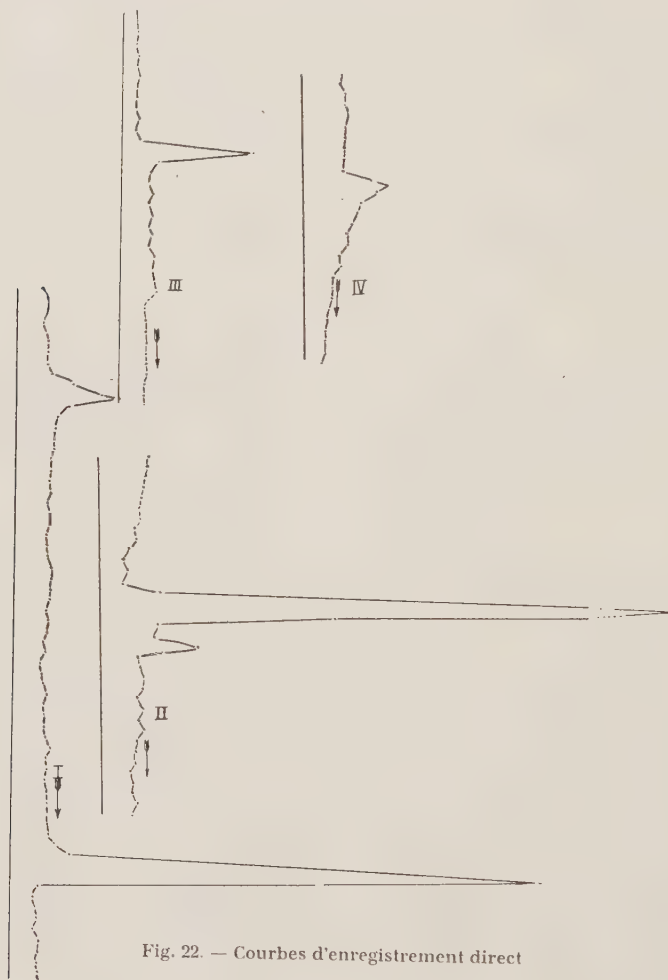


Fig. 22. — Courbes d'enregistrement direct

La courbe II représente le refroidissement d'un alliage binaire magnésium-silicium à 3 % de silicium. Le refroidissement a toujours eu lieu dans le sens de la flèche. La pointe supérieure, trop longue pour être entièrement reportée, représente la cristallisation primaire du magnésium, la pointe inférieure, l'eutectique secondaire, qui se dépose à une température de 6° inférieure à celle du dépôt primaire.

La courbe III représente le début de la cristallisation d'un alliage ternaire à 10 % de silicium, 10 % de zinc. La grande pointe représente le dépôt primaire du silicium Mg^2Si . Le coude inférieur marque le dépôt d'une phase labile.

La courbe IV représente la cristallisation secondaire d'un alliage ternaire à 10 % de silicium et 30 % de zinc. On voit que le front de la pointe est moins raide, mais la partie inférieure conserve la forme théorique.

En général, nous n'avons observé que peu d'anomalies.

Quand la pente des courbes devient très forte, les pointes sont de moins en moins marquées, mais il suffit d'adopter une vitesse de refroidissement assez lente pour que, malgré tout, elles apparaissent suffisamment nettes.

CHAPITRE II

PRÉPARATION des ALLIAGES

Produits employés

Les produits employés pour la préparation de nos alliages étaient du *magnésium* distillé, spectographiquement pur, du *zinc* pur (Merck) en cylindres.

Mais, pour les essais mécaniques, où la pureté avait moins d'importance, nous avons utilisé du *silicium* (aciéries d'Ugine) de composition :

Al : 0,27 %.
Fe : 0,37 %.
Ca : 0,31 %.
Si : 98,85 %.

et un magnésium industriel de composition :

Mg : 99,4 %.
Al : 0,4 %.
Si : 0,2 %.

Mode opératoire

Nous opérions de façon différente suivant que nous voulions fondre un alliage destiné à l'analyse thermique ou à l'étude des propriétés physiques et mécaniques.

1° *Alliages pour analyse thermique.*

Ces alliages étaient fondus sous un flux composé de chlorure de lithium-chlorure de potassium.

Ce flux avait la composition eutectique pour les alliages dont la température de fusion était inférieure à 800°. Pour les températures supérieures, nous avons employé un flux de composition ClLi 25 %, ClK 75 %, dont le point d'ébullition est bien supérieur à celui du premier flux. Ce flux est intéressant par sa fluidité, sa passivité vis-à-vis des alliages et son faible point de fusion.

Le poids de chacun de nos alliages était très voisin de 160 g.

De la sorte, nous avons pu utiliser la règle de TAMMANN pour la construction du diagramme d'équilibre à l'aide de la pyramide des temps

eutectiques ternaires. Les creusets servant à la fusion pesaient environ 150 g. Ils étaient chauffés dans un four Méker, cylindrique, calorifugé.

Un bec soufflé nous permettait d'atteindre la température de 1 000° en un quart d'heure. L'ensemble était placé dans une hotte du laboratoire, ce qui supprimait les influences extérieures.

Nous fondions d'abord les éléments du flux. Nous ajoutions ensuite le magnésium et le zinc. Le silicium était apporté à l'état d'alliage-mère, magnésium-silicium, dont la composition variait avec la concentration finale à obtenir. C'est ainsi que nous avons préparé des alliages renfermant 8,3, 10,4, 11,4, 15,8, 18,1, 21,5, 24,0, 28,3, 32;0 % de silicium.

De cette façon, nous évitions la surchauffe qui pouvait nous causer des pertes en métal, soit par oxydation ou nitruration, soit par volatilisation.

Nous agitions à l'aide d'une tige de fer pour les alliages riches en magnésium et, enduite d'alundum, pour les alliages riches en zinc.

La température de fusion pour chaque alliage n'était dépassée que de 25 à 30°, ceci pour éviter la surchauffe et les erreurs qu'elle pourrait introduire. Dès que la fusion était atteinte, nous agitions convenablement pour homogénéiser, puis nous placions le couple au centre du métal et nous commencions immédiatement l'enregistrement. L'alliage demeurait donc très peu de temps à complètement fondu, quelquefois moins d'une minute.

La vitesse de refroidissement ou de réchauffement adoptée, variait, suivant la sensibilité nécessaire de 10 à 2° par minute. Pour l'étude des temps eutectiques ternaires, elle était uniformément de 5° par minute.

Les températures étaient repérées à l'aide d'un couple chromel-alumel. Pour augmenter la sensibilité, la soudure plongeait directement dans le métal. Le flux réalisait une protection suffisante, qui rendait les attaques négligeables.

Les fils étaient isolés à l'amianté et protégés par un tube de fer mince, de faible capacité calorifique. Pour chaque analyse, nous employions une soudure neuve.

Lors de l'étude des alliages à point de fusion supérieur à 900°, nous avons dû employer un couple neuf pour chacun des alliages, par suite de l'attaque du chromel par les gaz réducteurs du four.

Nous utilisions également comme soudure froide un couple de chromel-alumel plongeant dans de la glace fondante.

2° Alliages pour l'étude des propriétés.

Ce sont des alliages dont la composition est comprise dans le triangle limité par le sommet magnésium, et les points correspondant à $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn : 15 \%} \\ \text{Si : 0 \%} \end{array} \right.$ et $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn : 0 \%} \\ \text{Si : 10 \%} \end{array} \right.$. Nous avons fondu vingt-cinq alliages dont les compositions et les numéros d'ordre sont donnés par la *figure 23*.

Fusion. — Pour chaque alliage, nous fondions de 1 kg à 1,200 kg de métal dans un creuset en fer à parois épaisses, chauffé par un four soufflé, à flamme tournante, très bien calorifugé.

Nous utilisons un flux de base de composition MgCl_2 60 %, KCl 40 %.

Nous fondions d'abord le flux, puis le magnésium et le zinc. L'alliage-mère magnésium-silicium n'était ajouté qu'ensuite. Le tout était fondu assez rapidement. La fusion de l'alliage-mère terminée, la température ne dépassait pas de 50° la température de solidification commençante. Les températures étaient observées à l'aide d'un couple de chromel-alumel dont on vérifiait la graduation à chaque expérience à l'aide du point de fusion du magnésium (650°).

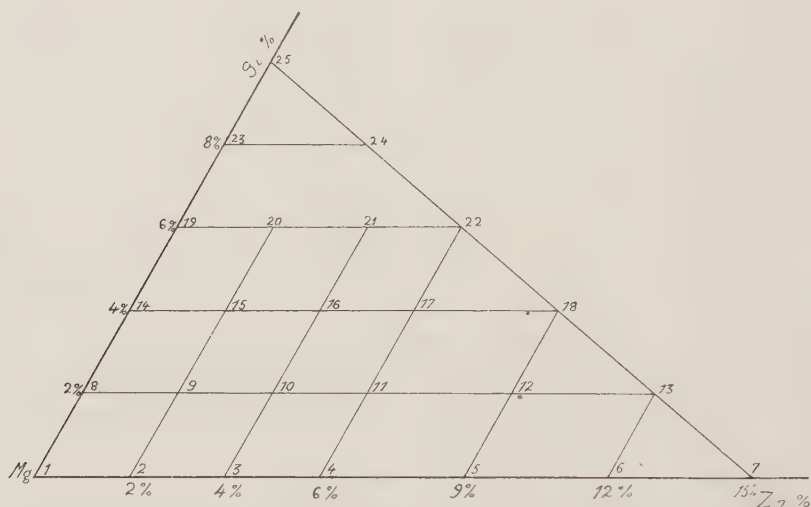


Fig. 23. — Alliages coulés pour l'étude des propriétés physiques et mécaniques

L'alliage étant fondu, nous arrêtons la flamme et abandonnons l'alliage à lui-même plus d'un quart d'heure. La masse calorifique du four était telle que la température ne baissait que de 30 à 40°. Nous rallumons alors le four de façon à dépasser la température de fusion de 30° environ, nous saupoudrons la surface du bain avec du fluorure de calcium, puis nous coulons; cette addition a pour but de former une croûte superficielle retenant le flux de base, trop fluide, lors de la coulée. Nous provoquons de la sorte, la décomposition des nitrures formés dans le métal, nous assurons une bonne décantation des impuretés et nous évitons l'entraînement de flux.

Ces précautions se sont révélées efficaces, puisque malgré les faibles quantités de métal mises en jeu, nous avons pu obtenir des produits dont les propriétés sont comparables à ceux que l'on obtient industriellement.

Moules. — Pour chaque alliage, il fut coulé :

a) Trois lingots plats, obtenus à l'aide de la lingotière, représentée figure 24. Au moment de la coulée, la lingotière était inclinée de façon à réaliser la coulée par le bord du lingot.

Ces lingots étaient destinés au laminage, à des essais de dureté, à la mesure des densités, aux essais mécaniques.

b) Cinq bâtonnets cylindriques de 4,5 mm de diamètre et 120 mm de long destinés à la mesure des coefficients de conductibilité électrique et de dilatation.

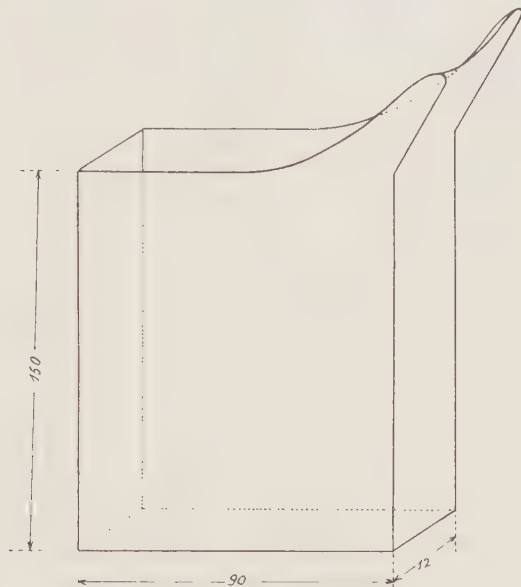


Fig. 24. — Lingotière

3° Alliages-mères.

Fusion. — Les alliages-mères magnésium-silicium d'un poids d'environ 1,200 kg étaient fondus dans un creuset en fer avec le même flux que les alliages destinés aux mesures. Le magnésium était fondu, chauffé à 850° et le silicium était introduit dans le métal en petits morceaux de la grosseur approximative d'une noisette. Nous laissons un certain temps sans agiter, la surface du métal était toujours protégée par le flux. Au bout de 2 ou 3 minutes, nous agitions énergiquement, de façon à maintenir le flux à la surface.

Quand tout le silicium avait disparu, nous coupions la flamme, laissons refroidir pendant une minute et coulions.

Coulée. — La coulée s'effectuait dans des moules à sable cylindriques.

Les meilleurs résultats nous ont été donnés par un sable de moulage renfermant 3 % de fluorure de magnésium et 2 % de fluorure de baryum. Ces moules étaient desséchés à l'étuve, puis chauffés vers 180° au moment de la coulée.

Analyse des alliages

Tous nos alliages n'ont pas été analysés. Nous pesions avec exactitude la quantité des métaux introduits. Sauf pour quelques alliages, les points obtenus

par analyse thermique s'alignaient parfaitement. Il aurait donc fallu que, pour chaque coupe, il y eut une variation systématique des compositions chimiques. Mais, d'autre part, les points marquant la droite joignant le point correspondant à la composition Mg^2Si à l'eutectique ternaire et marquant le contact entre la surface de cristallisation secondaire et le plan eutectique ternaire s'alignaient très bien. La seule erreur possible aurait donc été causée par une perte en zinc et en silicium, proportionnelle à la concentration. Nous nous sommes donc bornés à ne faire que quelques analyses, de façon à voir si la composition chimique finale restait identique à la composition initiale. Nous avons constaté qu'il en était bien ainsi.

Dosage du silicium.

Principe. — Le silicium étant à l'état de siliciures de magnésium, nous les décomposons par une attaque à la potasse et nous obtenons du silicate de potassium. Nous précipitons la silice par une attaque à l'acide sulfurique, nous l'insolubilisons par une évaporation à sec. Nous filtrons et pesons.

Mode opératoire. — Nous attaquons avec précaution dans une capsule de nickel 0,500 g d'alliage par la potasse fondue. L'opération se faisait sans inflammation de métal. La capsule étant refroidie, nous attaquons par de l'acide sulfurique au 1/10, jusqu'à disparition complète de tout résidu. Nous évaporons à sec au bain de sable. Le résidu étant repris par l'eau, filtré et lavé. Le filtre était calciné sur un creuset de platine.

REMARQUE. — Cette méthode diffère de celle que préconisent PRETET et ECOFFET (1). En effet, pour les alliages renfermant plus de 2 % de silicium, l'attaque par un acide provoque régulièrement l'inflammation de l'alliage. De plus, la décomposition de Mg^2Si et sa transformation en SiO_2 par oxydation n'est pas complète en présence de zinc et provoque des erreurs d'analyse se traduisant par une perte de silicium.

Dosage du zinc.

Cette méthode a été empruntée au mémoire déjà cité de PRETET et ECOFFET.

Principe. — On électrolyse sur cathode cuivrée une solution acétique contenant le Zn et le Mg.

Mode opératoire. — 1 g de métal est attaqué dans un bécher de 500 cm³ par 50 cm³ d'acide sulfurique à 10 %. Pour limiter l'échauffement et l'attaque violente, on verse au préalable 50 cm³ d'eau distillée. On ajoute 50 cm³ d'une solution d'acétate de soude à 160 g par litre, puis de l'ammoniaque jusqu'à commencement de précipitation. Le précipité est exactement redissous avec une

(1) Méthode de dosage des alliages industriels de magnésium. *Congrès de Chimie et Industrie* (5^e), p. 459 (1926).

solution à 10 % d'acide acétique, puis on ajoute un excès de 5 cm³ de solution acétique à 10 %.

La solution doit être refroidie pendant l'électrolyse, l'intensité ne doit varier que de 1 à 1,4 ampère.

REMARQUES. — Nous opérons avec une anode tournante.

Nous prenons une quantité de métal telle que le poids de zinc déposé était inférieur à 0,200 g.

L'expérience nous a montré qu'au bout de 1 heure, la cathode n'augmentait plus de poids. L'intensité était maintenue à un ampère. Le dépôt était gris, homogène et adhérent.

CHAPITRE III

ÉTUDE du DIAGRAMME d'ÉQUILIBRE

I. — SYSTÈMES BINAIRES

Alliages magnésium-zinc

Historique. — La première étude du système binaire magnésium-zinc a été faite par GRUBE (1) en 1906. Il mettait en évidence l'existence du composé défini MgZn^2 fondant à 595° et formant avec le magnésium un eutectique, dont le point de fusion était 344° , et un autre (avec le zinc) fondant à 368° .

Le liquidus a été étudié par BRUNI et SANDONINI (2), GORROW (3); les zones de solution solide par B. STOUGHTON et MYACKE (4), HANSEN et SCHMIDT (5), SEELIGER (6).

GRUBE et BURKHARDT (7) à l'aide de la variation de la résistance électrique cherchèrent à établir les transformations à l'état solide.

En 1929, CHADWICK (8) proposa un diagramme qui fut l'objet d'une controverse avec HUME-ROTHERY et ROUNSEFELL (9). BOTSCHWAB et VELITSCHKO (10) et EDMUNDS (11) admettent le diagramme suivant, en tenant compte des recherches des précédents chercheurs (*fig. 25*).

Nous voyons qu'il existe un composé défini MgZn^2 , fondant à 590° . Deux autres composés définis MgZn et MgZn^5 se forment par réaction péritectique à partir de MgZn^2 à 354° et $380^\circ 5$.

Il y aurait une transformation à l'état solide à 265° , mise en évidence par GRUBE et BURKHARDT (*loc. cit.*).

(1) GRUBE. — *Z. anorg. Chem.*, 49, 77 (1906).

(2) BRUNI et SANDONINI. — *Z. anorg. Chem.*, 78, 276 (1912).

(3) GORROW. — *C. R.*, 182, 1174 (1911).

(4) B. STOUGHTON et MYACKE. — *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 73, 541 (1926).

(5) HANSEN et SCHMIDT. — *J. Inst. of Metals*, 39, 298 (1928).

(6) H. SEELIGER. — *Metall Progress*, 22, 54 (1932).

(7) GRUBE et BURKHARDT. — *Z. Elektrochemie*, 35, 315 (1929).

(8) CHADWICK. — *J. Inst. of Metals*, 39, 285 (1928).

(9) HUME, ROTHERY et ROUNSEFELL. — *J. Inst. of Metals*, 41, 119 (1929).

(10) BOTSCHWAB et VELITSCHKO. — *Z. anorg. Chem.*, 210, 164 (1933).

(11) EDMUNDS. — *Am. Society for Steel Treating Howdbook*, p. 1430 (1933).

La solubilité du zinc dans le magnésium décroît, d'après HANSEN (loc. cit.) de 6,0 % à la température eutectique, à 1,9 % à 150°. Ces résultats concordent avec nos déterminations personnelles. Cependant, des recherches aux Rayons X, effectuées par SEELIGER (loc. cit.) sembleraient indiquer qu'à la température eutectique la zone de solution solide s'étend jusqu'à la concentration $Zn = 8,41\%$.

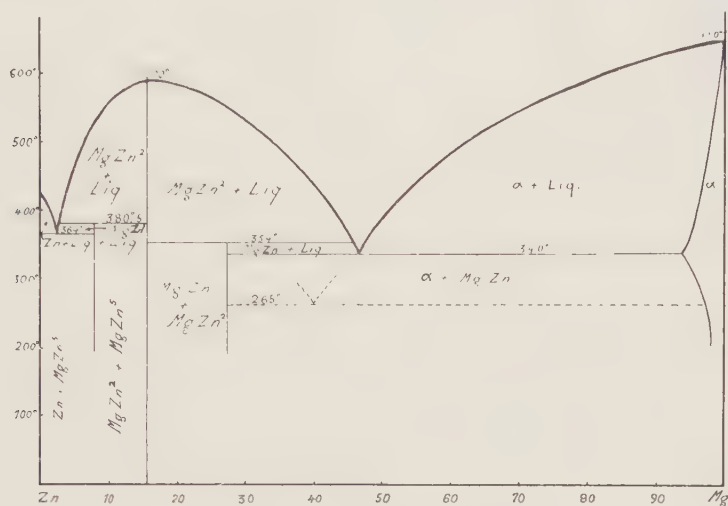


Fig. 25. — Système magnésium-zinc

La solubilité du magnésium dans le zinc n'est que de 0,1 % à 360° et de 1/2 000 % à la température ordinaire.

Alliages magnésium-silicium

Le système magnésium-silicium a fait l'objet d'une étude de WÖHLER en 1858. Il obtint par fusion de sodium, chlorure de sodium, chlorure de magnésium et fluosilicate de sodium, des petits cristaux dont la composition correspondait au siliciure Mg^4Si^3 .

WINCKLER (1890) chauffe un mélange pulvérisé de magnésium et de silicium dans un courant d'hydrogène. Il montre qu'il n'existe qu'un seul siliciure correspondant à la formule Mg^2Si .

LEBEAU et BOSSUET ⁽¹⁾ parviennent à isoler ce siliciure en faisant disparaître le magnésium en excès par formation d'organo-magnésien.

VOGEL ⁽²⁾ établit le diagramme d'équilibre. Il montre qu'il ne se forme, en effet, qu'un seul siliciure Mg^2Si , fondant à 1 102° et formant avec le magnésium un eutectique, de point de fusion égal à 658°, et correspondant à la composition $Si = 4\%$. Le diagramme de VOGEL est représenté figure 26.

(1) LEBEAU et BOSSUET. — *Rev. Métallurgie*, 6, 273 (1909).

(2) VOGEL. — *Z. anorg. Chem.*, 61, 46 (1909).

L. WÖHLER et O. SEHLIEPHAKE ⁽¹⁾ montrent qu'il peut exister un autre siliciure correspondant à la formule $MgSi$, mais qui n'est stable qu'à l'état

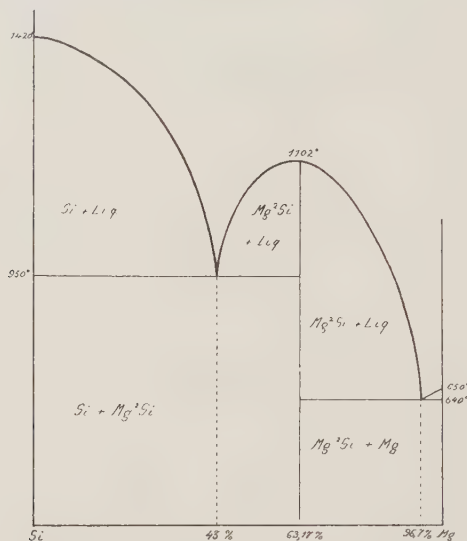


Fig. 26. — Diagramme d'équilibre du système magnésium-silicium, d'après Vogel

liquide. Ils reprennent le diagramme de VOGEL et donnent pour point de fusion de Mg^2Si 1070°, et 625° pour l'eutectique.

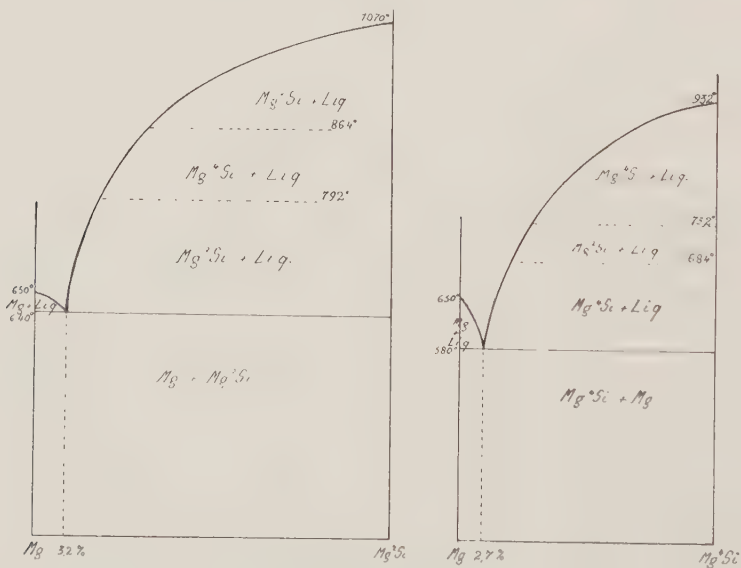


Fig. 27. — Diagramme magnésium-silicium modifié

Mais leur methode d'analyse thermique n'est pas suffisamment sensible pour leur permettre de mettre en évidence le domaine d'existence de $MgSi$.

(1) L. WÖHLER et O. SCHLIEPHAKE. — Z. anorg. chem., 151, 1 (1926).

GIRÉ (1) reprend la méthode de L. WÖHLER et O. SCHLIEPHAKE et chauffe des cristaux de Mg^2Si à des températures croissantes. Il décèle l'existence d'un siliciure brunâtre, Mg^3Si^2 , entre 550° et 650° . Au-dessus de cette température, il y a décomposition.

Nos mesures nous ont montré que l'on se trouvait en présence d'un système beaucoup plus complexe. Elles ont porté sur des alliages dont la composition variait de 0 à 25,5 % de silicium.

Elles ont confirmé l'existence de Mg^2Si , dont le point de fusion doit être voisin de 1070° . Il forme avec le magnésium un eutectique correspondant à 3,2 % de silicium et fondant à 640° . Mais ce système comprend un domaine limité par deux isothermes à 792° et 860° . L'étude du diagramme ternaire magnésium-silicium-zinc, nous a amené à penser que dans ce domaine, nous avons en présence de la phase liquide un second siliciure, correspondant à la formule Mg^4Si , qui n'a pas encore été signalé.

Mais le siliciure Mg^4Si , correspondant à 22,5 % de silicium, que nous venons de signaler, forme lui-même avec le magnésium un système binaire analogue à celui que forme Mg^2Si , mais instable.

Mg^4Si a un point de fusion à 932° . Il forme un eutectique avec le magnésium, fondant à 575° et correspondant à 2,7 % de silicium. Nous y retrouvons également un domaine limité par deux isothermes à 684° et 732° et où coexistent une phase liquide et Mg^2Si . Le tableau 5 donne les résultats obtenus par analyse thermique.

TABLEAU 5

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION		SYSTÈME STABLE				SYSTÈME LABILE			
	Mg %	Si %	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
10	98	2	645	—	—	640	622	—	—	575
18	96	4	703	—	—	639	634	—	—	580
29	93	7	809	780	—	640	742	718	690	575
40	90	10	868	850	785	640	809	—	680	574
51	87	13	908	862	796	642	847	735	688	576
59	84	16	943	864	—	641	880	733	—	575
87	82,5	17,5	951	865	—	638	890	736	690	575
88	80,5	19,5	966	864	798	640	908	732	—	573
89	78,5	21,5	978	868	787	640	926	—	686	576
90	76,5	23,5	985	864	784	637	931	—	—	577
91	74,5	25,5	992	864	796	640	929	740	675	575

Nous avons donc deux systèmes thermiques, l'un stable, l'autre labile, indépendants l'un de l'autre.

L'existence du siliciure Mg^4Si a été confirmée par l'étude des alliages ternaires magnésium-silicium-zinc, et par métallographie.

(1) GIRÉ. — C. R. 196, 1404 (1933).

Alliages silicium-zinc

Il n'existe pas de siliciure de zinc, comme l'ont montré les recherches de VIGOUROUX (1). La grande volatilité du zinc fait que le liquidus ne peut être entièrement atteint à la pression atmosphérique (fig. 28). L'eutectique corres-

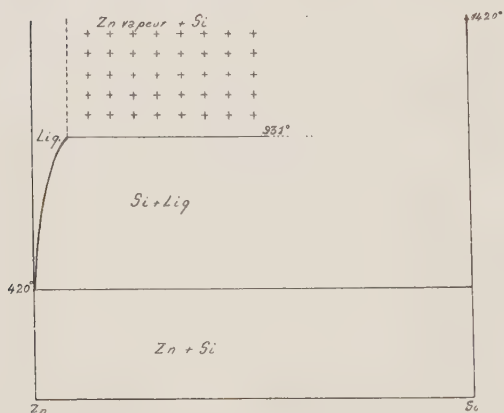


Fig. 28
Système zinc-silicium

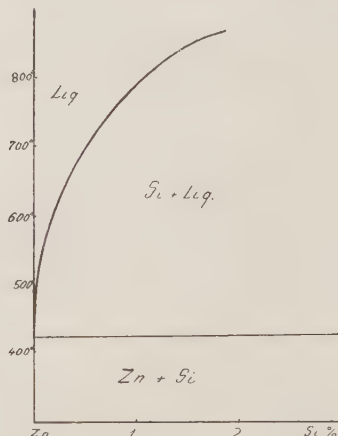


Fig. 29
Solubilité du silicium dans le zinc

pond au zinc lui-même, ou en est extrêmement voisin. La température eutectique est celle de fusion du zinc. MOISSAN et SIEMENS (2) ont déterminé la branche du liquidus jusqu'à 850°, où la solubilité du silicium n'atteint que 1,62 % (fig. 29).

II. — ÉTUDE du DIAGRAMME TERNAIRE d'ÉQUILIBRE THERMIQUE des ALLIAGES MAGNÉSIUM - SILICIUM - ZINC. RICHES en MAGNÉSIUM

Généralités

Les alliages ternaires ont déjà fait l'objet de nombreuses études, tant théoriques que pratiques.

P. ROOZEBOOM (3), SAHMEN et VEGESACK (4), VEGESACK (5), SCHREINEMAKERS (6) ont étudié des alliages complètement miscibles à l'état liquide et formant, soit des composés définis, soit des solutions solides étendues à l'état solide.

Les études théoriques les plus récentes sont celles de K. IWASÉ (7), MASING (8), A. PORTEVIN (9) et PARIS (10).

(1) VIGOUROUX. — *Ann. de Chimie et de Physique*, 12, 67 (1897).

(2) MOISSAN et SIEMENS. — *C. R.*, 138, 86 (1904).

(3) B. ROOZEBOOM. — *Z. Phys. Chim.*, 12, 359 (1893).

(4) SAHMEN et VEGESACK. — *Z. Phys. Chem.*, 59, 257 (1907).

(5) VEGESACK. — *Z. für Anorg. u. allg. chem.*, 54, 368 (1907).

(6) SCHREINEMAKERS. — *Z. phys. Chem.*, 22, 93 et 515 (1897); 50, 169 (1905).

(7) K. IWASÉ. — *Sc. Reports of Tohoku Imp. University*. 1^{re} série, vol. XIII, n° 3, mars 1925.

(8) MASING. — *Ternäre Systeme*. Akademische Verlag Gesellschaft. Leipzig (1933).

(9) A. PORTEVIN. — *Traité de Chimie minérale de Pascal*, vol. XII.

(10) PARIS. — *Thèse*. Paris 1934. — *Publ. Scient. et Tech. Minist. de l'Air*, n° 45 (1934).

Parmi les études pratiques publiées ces dernières années, nous n'en citerons que quelques-unes où entre le magnésium.

EGER ⁽¹⁾ et FUSS ⁽²⁾, système magnésium-aluminium-zinc.

HANSON et GAYLER ⁽³⁾ et FUSS ⁽²⁾, système magnésium-aluminium-silicium.

VALENTIN ⁽⁴⁾, système magnésium-aluminium-cadmium.

BASTIEN ⁽⁵⁾, système magnésium-aluminium-cuivre, pour les alliages riches en magnésium.

BONNOT ⁽⁶⁾, système magnésium-silicium-cuivre.

PARIS ⁽⁷⁾, système magnésium-zinc-calcium.

Historique

Il n'a pas encore été publié d'étude d'ensemble du système magnésium-zinc-silicium. Seuls, W. SANDER et K.L. MEISSNER ⁽⁸⁾ en font mention lors d'une étude sur les alliages légers à quatre constituants : aluminium-silicium-

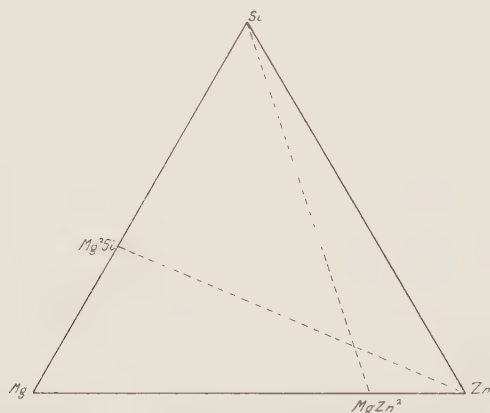


Fig. 30. — Coupes quasi-binaires possibles

zinc-magnésium, riches en aluminium. L'étude du système ternaire magnésium-silicium-zinc n'a été qu'effleurée. SANDER et MEISSNER ont étudié l'intersection des coupes Mg^2Si -Zn et $MgZn^2$ -Si (fig. 30). Ils ont trouvé, par métallographie, des cristaux de siliciure Mg^2Si sur fond de zinc. Ils ont conclu que l'on pouvait considérer les coupes Mg^2Si -Zn et Mg^2Si - $MgZn^2$ comme quasi binaires, ce que nos recherches ont d'ailleurs confirmé.

-
- (1) EGER. — *Internationale Z. für Metallographie*, iv, 29, 129 (1913).
 - (2) FÜSS. — *Z. für Metallkunde*, 16, 24 (1924).
 - (3) HANSON et GAYLER. — *Engineering*, 112, 519 (1921) et *J. Inst. of Metals*, 26, 321 (1921).
 - (4) VALENTIN. — *R. M.* 23 (1926).
 - (5) BASTIEN. — *Publ. scient. et techn. du Minist. de l'Air*, n° 20 (1933).
 - (6) PORTEVIN et BONNOT. — *C. R.*, 196, 1 603 (1933).
 - (7) PARIS. — *C. R.* 197, 1634 (1933).
 - (8) SANDER et MEISSNER. — *Z. Metallkunde*, 15, 180 (1923).

Plan d'étude

Nous avons entrepris l'étude du diagramme d'équilibre thermique à l'aide de huit coupes perpendiculaires au plan du triangle des concentrations et parallèles au côté correspondant au système binaire magnésium-zinc, et de deux coupes transversales, passant par le sommet zinc et les points correspondant aux concentrations $Si = 3\%$ et $Si = 5\%$ du système binaire magnésium-silicium (fig. 31), soit en tout dix sections. L'étude en a été faite à l'aide de l'appareil à enregistrement semi-automatique déjà décrit. Les points étudiés,

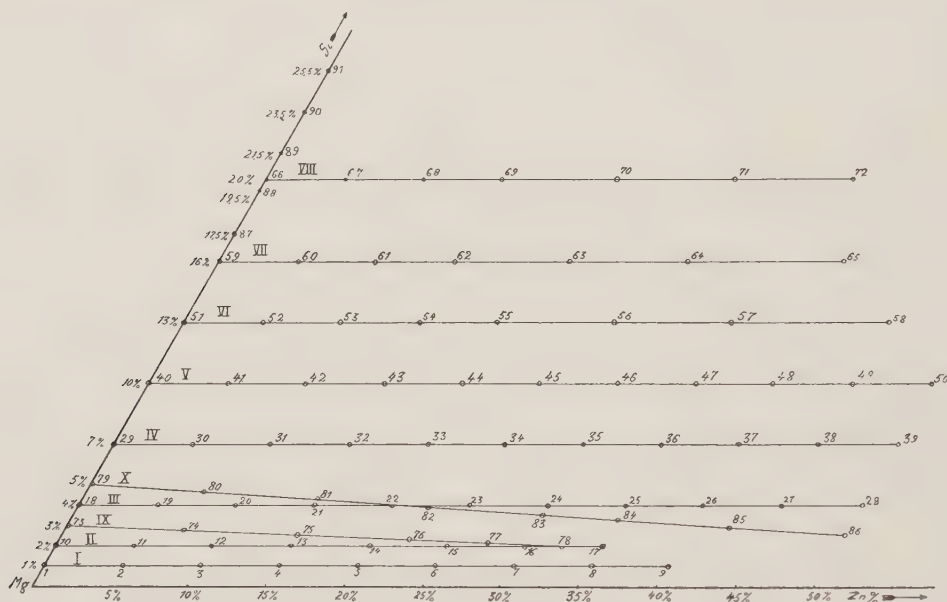


Fig. 31. — Alliages étudiés

une centaine au total, sont notés sur la *figure 31*, sur les coupes correspondantes.

Nous adopterons les notations classiques. Nous désignerons par une lettre non accentuée (a , par exemple) un point situé dans l'espace ou sur une surface de cristallisation et par la même lettre accentuée (a'), la projection de ce point sur le triangle des concentrations.

Pour faciliter la compréhension des résultats de l'analyse thermique, nous allons donner au préalable un aperçu du diagramme d'équilibre (1).

Nous pouvons avoir dans le domaine étudié (correspondant au triangle ayant pour sommets Mg , $MgZn^2$ et Mg^2Si) deux systèmes : un système stable et un système labile, et formant chacun un eutectique ternaire. Le système labile est engendré par la formation de Mg^4Si , non stable à la température ordinaire.

(1) Les premiers résultats publiés (C. R.; 197-1125-1933) ont été quelque peu modifiés par des expériences ultérieures nous ayant conduit à reconnaître l'existence du système labile dont il est question dans ce chapitre et compliquant considérablement la question.

Nous représenterons Mg par m , Mg^2Si par n , Mg^4Si par p et $MgZn^2$ par q . La figure 32 donne la forme générale du diagramme, le triangle supérieur représentant le système stable, le triangle inférieur le système labile. On voit que la forme générale est la même.

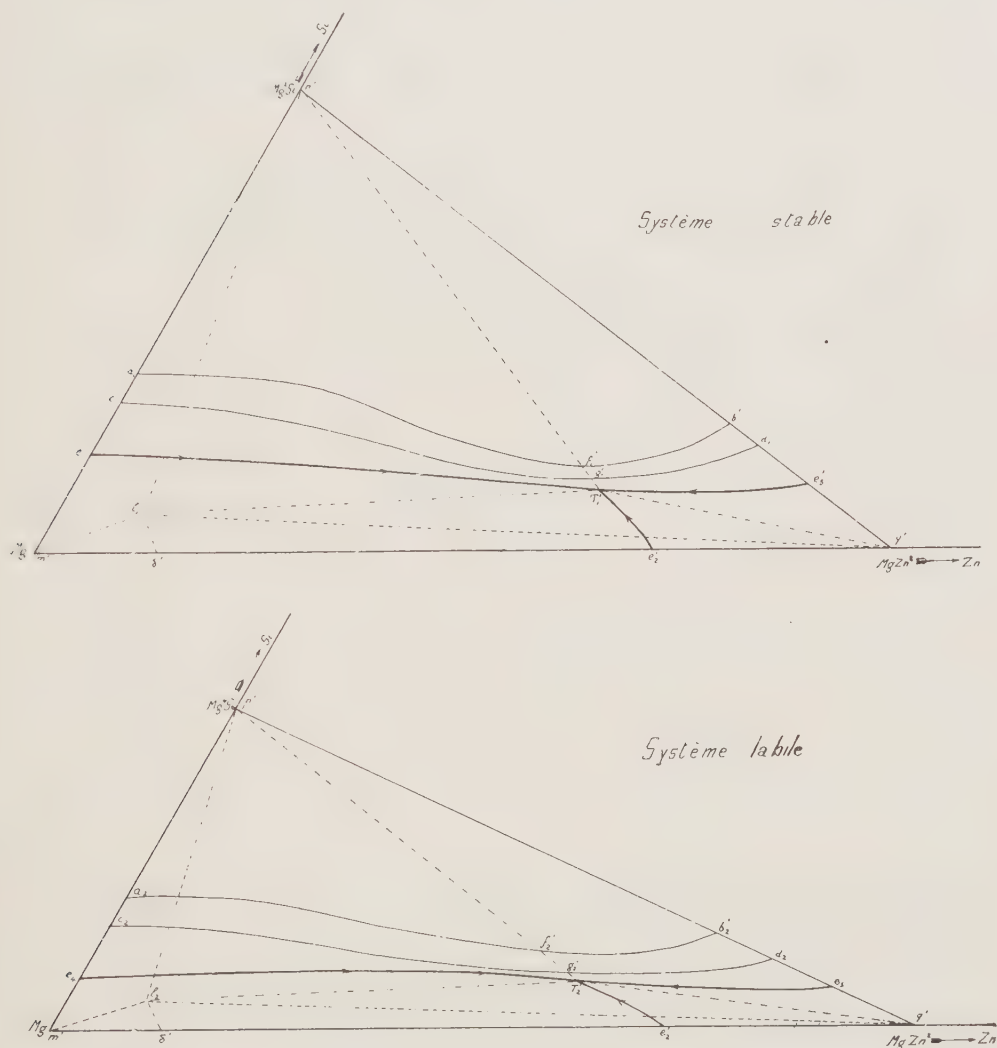


Fig. 32. — Forme générale du diagramme

Système stable

Le *liquidus* du système stable comprend trois nappes de dépôt primaire $me_1T_1e_2$, $e_1ne_3T_1$ et $e_2T_1e_3q$ qui se coupent suivant les vallées eutectiques e_1T_1 ; e_2T_1 et e_3T_1 .

Les *surfaces de cristallisation secondaire* sont déterminées par des droites parallèles au plan du triangle des concentrations, s'appuyant sur ces vallées et sur des perpendiculaires en n' , q' et sur les courbes ml et $l_1\delta$.

Le *solidus* comprend une surface quelconque correspondant à la fin de cristallisation d'une solution solide ternaire riche en magnésium et projetée en $m'l_1\delta'$; deux surfaces réglées projetées en $m'l'_1n'$ et $l'_1\delta'q'$, limitant des domaines à deux constituants; un plan eutectique ternaire déterminé par l'eutectique ternaire T_1 et les sommets n, l, q .

Il existe, en outre, dans le domaine de dépôt de Mg^2Si deux lignes a_1b_1 et c_1d_1 . Elles servent de directrices à deux surfaces réglées engendrées par des isothermes s'appuyant sur la verticale nn' .

Donc, dans le domaine projeté en $a'_1n'_1b'_1$, nous avons cinq surfaces.

- 1° Surface liquidus de dépôt de Mg^2Si en présence de liquide.
- 2° Surface conoïde de dépôt de Mg^4Si en présence de liquide Mg^2Si .
- 3° Surface conoïde de disparition de Mg^4Si .
- 4° Surface conoïde, cristallisation secondaire.
- 5° Plan de cristallisation ternaire.

Pour les alliages dont la composition est comprise entre les lignes $a'_1b'_1$ et $c'_1d'_1$, il est impossible de séparer les surfaces 1° et 2°. On n'a donc plus, sur les courbes d'analyse thermique, que quatre arrêts causés par le système stable.

Pour les alliages dont la composition est comprise dans le domaine $c'_1d'_1T_1e'_1$, il n'y a que trois points d'arrêt, correspondant aux dépôts successifs de :

- 1° Mg^2Si en présence de liquide.
- 2° Solution solide de $\alpha + Mg^2Si$, en présence de liquide et de cristaux de Mg^2Si .
- 3° $Mg^2Si + \alpha + MgZn^2$ (eutectique ternaire).

Nous avons donc, dans le domaine étudié, projeté en $m'n'q'$ les surfaces suivantes :

- 1° Quatre surfaces de dépôt primaire.
- 2° Deux surfaces conoïdes correspondant au dépôt et à la disparition de Mg^4Si .
- 3° Six surfaces conoïdes de cristallisation secondaire, projetées en :

$e'_1n'T'_1$	correspondant à la cristallisation de	$(\alpha + Mg^2Si)$	le long de	e_1T_1
$e'_3T'_1n'$	—	$MgZn^2 + Mg^2Si$	—	e_3T_1
$e'_1T'_1l'_1m'$	—	$\alpha + Mg^2Si$	—	e_1T_1
$e'_2T'_1l'_1\delta'$	—	$\alpha + MgZn^2$	—	e_2T_1
$e'_2T'q'$	—	$\alpha + MgZn^2$	—	e_2T_1
$e'_3T'_1q'$	—	$MgZn^2 + Mg^2Si$	—	e_3T_1

- 4° Deux surfaces réglées projetées en :

$m'l'_1n'$	correspondant à la cristallisation de	$\alpha + Mg^2Si$	le long de	e_1T_1
$l'_1\delta'q'$	—	$\alpha + MgZn^2$	—	e_2T_1

Ces surfaces sont engendrées par des droites parallèles au plan du triangle des concentrations, s'appuyant sur les verticales en n' et sur les courbes ml_1 et δl_1 .

5° Une surface quelconque projetée en $m'l'_1\delta'$ correspondant à la fin du dépôt de la solution solide α , riche en magnésium.

6° Une surface double projetée en $a'_1f'_1b'_1d'_1c'_1$ et correspondant au dépôt de $Mg^4Si + Mg^2Si$ en présence de liquide.

Soit en tout :

Quatre nappes de cristallisation primaire.

Une surface double de cristallisation primaire.

Deux surfaces conoïdes de dépôt et de disparition de Mg^4Si .

Six surfaces conoïdes de cristallisation secondaire.

Une surface quelconque de fin de dépôt de la solution solide α .

Deux surfaces réglées limitant les domaines à deux constituants.

Un plan eutectique ternaire.

Soit en tout dix-huit surfaces.

Système labile

Il est semblable au système stable. Nous y retrouverons les mêmes surfaces :

1° Quatre nappes de cristallisation primaire projetées en :

$e'_4 T'_2 e'_5 d'_2 c'_2$	correspondant au dépôt primaire de $Mg^4 Si$	
$p' a'_2 f'_2 b'_2$	—	—
$m' e'_2 T'_2 e'_4$	—	la solution solide ternaire β riche en magnésium
$e'_2 T'_2 e'_5 q'$	—	$Mg Zn^2$.

2° Deux surfaces réglées engendrées par des droites isothermes s'appuyant sur les verticales pp' et sur les courbes $a_2f_2b_2$ et $c_2g_2d_2$, et projetées en $p'a'_2f'_2b'_2$ et correspondant au dépôt de $Mg^2Si + Mg^4Si$ en présence de $Mg^4Si +$ liquide.

$p' c'_2 q'_2 d'_2$ correspondant à la disparition de $Mg^2 Si$ en présence de $Mg^4 Si +$ liquide

3° Une surface double correspondant au dépôt simultané de Mg^2Si et Mg^4Si en présence de liquide.

4° Six nappes de cristallisation secondaire projetées en :

$p' e'_4 T'_2$	correspondant à la cristallisation de	$(Mg^4 Si + \beta)$	le long de	$e_4 T_2$
$p' T'_2 e'_5$	—	$Mg^4 Si + Mg Zn^2$	—	$e_5 T_2$
$m' l'_2 T'_2 e'_4$	—	$\beta + Mg^4 Si$	—	$e_4 T_2$
$m' l'_2 T'_2 e'_2$	—	$\beta + Mg Zn^2$	—	$e_2 T_2$
$e'_5 T'_2 q'$	—	$Mg Zn^2 + Mg^4 Si$	—	$e_5 T_2$
$e'_2 T'_2 q'$	—	$\beta + Mg Zn^2$	—	$e_2 T_2$

5° Deux surfaces réglées en :

$$\begin{array}{lll} m' l_2 p' & \text{correspondant à la fin de cristallisation de} & \beta + \text{Mg}^4 \text{Si} \\ \delta' l_2 q' & \text{—} & \text{—} \quad \beta + \text{Mg Zn}^2 \end{array}$$

Ces surfaces sont engendrées par des droites parallèles au plan du triangle des concentrations et s'appuyant sur les verticales pp' et qq' d'une part, et sur les courbes ml_2 et δl_2 d'autre part.

6° Une surface quelconque projetée en $m'l_2\delta'$ correspondant à la fin du dépôt des cristaux mixtes β .

7° Un plan eutectique ternaire.

Nous avons donc, comme pour le système stable, dix-huit surfaces différentes. Il existe donc en tout trente-six surfaces, dans le domaine limité par $\text{Mg-Mg}^4\text{Si}$ et MgZn^2 .

On voit également que pour les alliages dont les concentrations sont représentées à l'intérieur du domaine $n'a_1/b_1$ (système stable), les courbes de refroidissement marqueront dix points d'arrêts, et sans que l'on tienne compte des transformations à l'état solide.

Étude des sections parallèles au système magnésium-zinc

Section I (Si = 1 %).

Cette coupe est parallèle au système magnésium-zinc. La proportion de silicium est constante et égale à 1 %. Nous étudierons successivement les deux systèmes, stable et labile.

Système stable. — Voici les résultats de l'analyse thermique :

TABLEAU 6

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			θ_4	θ_2	θ_3	I.
	Mg	Zn	Si				
1	98,8	0	1,2	646	640	—	—
2	94,2	4,7	1,1	621	463	372	—
3	88,7	10,3	1,0	606	—	336	18
4	84,2	14,8	1,0	590	335	333	41
5	79,0	20,1	0,9	572	—	334	80
6	73,4	25,7	0,9	554	337	335	98
7	69,0	30,0	1,0	525	339	337	158
8	64,0	34,9	1,1	498	338	333	184
9	59,0	40,0	1,0	461	337	334	220

La figure 33 représente la forme de cette section et les cristaux en présence dans les différentes régions du diagramme. Si l'on se reporte à la figure 32, on voit que :

— La courbe hi est la section par le plan de coupe de la surface de dépôt primaire de α , solution solide riche en magnésium, projetée en $m'e'_2T'e'_1$.

— Les courbes jk et ko sont les sections par le plan de coupe des surfaces de cristallisation secondaire projetées en $m'l_1e'_1T_1$ et $l'_1T_1e'_2\delta'$.

— Le point k est à l'intersection de ces deux courbes. Il représente la section par le plan de coupe de la droite l_1T_1 .

— La courbe js est l'intersection par le plan I de la surface réglée projetée en $m'l_1n'$.

— La courbe ss_1 représente l'intersection de la surface limitant le domaine de la solution solide à l'état solide.

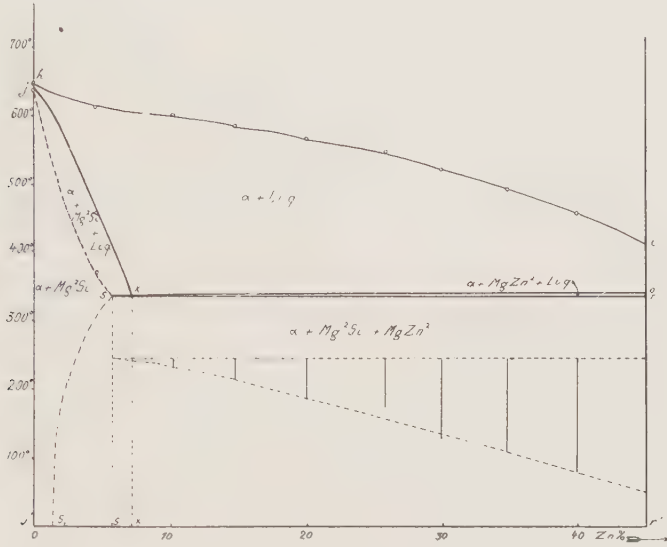


Fig. 33. — Section I - Système stable

On voit que la température de l'eutectique ternaire, donnée par la droite horizontale sr , est de 335° .

La limite d'existence de l'eutectique T_1 est, pour la section I, de :

$$\text{Mg \% } 93,8 \quad \text{Zn \% } 5,2 \quad \text{Si \% } 1,0.$$

Le point k' correspond à la concentration :

$$\text{Mg \% } 92,2 \quad \text{Zn \% } 6,8 \quad \text{Si \% } 1,0.$$

Il nous servira à déterminer le domaine d'existence de la solution solide ternaire projetée en $m'_1\delta'$.

A la température ordinaire, les alliages ont la constitution suivante :

Entre j' et s_1' : $\alpha + (\alpha + \text{Mg}^2\text{Si})$,

— s_1' et s' : $\alpha + (\alpha + \text{Mg}^2\text{Si}) + \text{Mg Zn}^2$,

— s' et k' : $\alpha + (\alpha + \text{Mg}^2\text{Si}) + (\alpha + \text{Mg}^2\text{Si} + \text{Mg Zn}^2)$,

— k' et r' : $\alpha + (\alpha + \text{Mg Zn}^2) + (\alpha + \text{Mg Zn}^2 + \text{Mg}^2\text{Si})$.

Système labile. — Le tableau 7 donne les résultats de l'analyse thermique. La figure 34 représente la section, et donne les phases en présence. On voit que cette coupe est différente de celle du système stable.

TABEAU 7

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
	Mg	Zn	Si				
1	98,8	0	1,2	636		576	
2	94,2	4,7	1,1	609		572	318
3	88,7	10,3	1,0	600		568	316
4	84,2	14,8	1,0	584		552	316
5	79,0	20,1	0,9	556		542	314
6	73,4	25,7	0,9	576		540	316
7	69,0	30,0	1,0	602		—	312
8	64,0	34,9	1,1	640	572	480	312
9	59,0	40,0	1,0	675	524	430	316

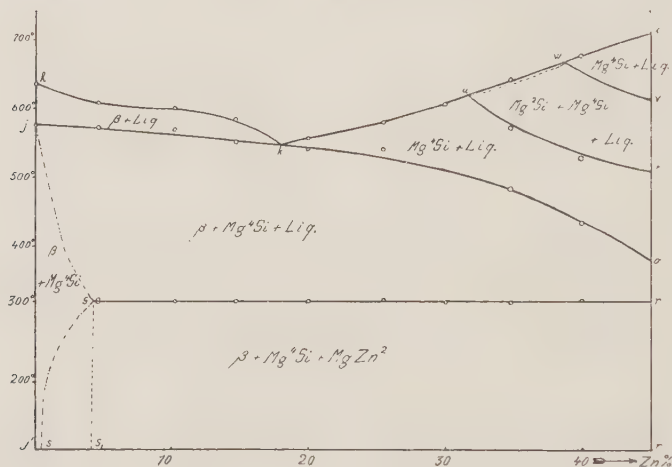


Fig. 34. — Section I - Système labile

- Les courbes hk et kx représentent les sections par le plan de coupe des surfaces de dépôt primaire de α et Mg^4Si projetées en $m'e'_4T'_2e'_2$ et $p'e'_4T'_2e'_5$.
- Le point k est l'intersection de la vallée eutectique e_4T_2 par le plan I.
- Les courbes wv et ut sont les intersections des surfaces conoïdes engendrées par des isothermes s'appuyant sur pp' et sur les courbes $a_2f_2b_2$ et $c_2g_2d_2$.
- Les points u et w sont situés sur les courbes $a_2f_2b_2$ et $c_2g_2d_2$ de l'espace.
- La courbe jo représente la section par le plan de coupe de la surface réglée de cristallisation secondaire projetée en $p'e'_4T'_2e'_5$.
- La courbe js fait partie de la surface réglée projetée en $m'l'_2p'$.
- Le point s marque la limite d'existence de l'eutectique T_2 pour la section I. Il correspond à la concentration :

$$\text{Mg \% } 94,1 \quad \text{Zn \% } 4,9 \quad \text{Si \% } 1,0.$$

Le point s correspond à la concentration :

$$\text{Mg \% } 93,0 \quad \text{Zn \% } 5,0 \quad \text{Si \% } 2,0.$$

Il correspond à la limite du domaine d'existence de l'eutectique ternaire T_1 du système stable.

Les différentes phases en présence sont notées sur la *figure 35*.

Système labile. — Le tableau 9 et la *figure 36* donnent les résultats de l'analyse thermique.

TABLEAU 9

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
	Mg	Zn	Si					
10	98	0	2	622			570	
11	93	5	2	584			563	312
12	88	10	2	567			—	315
13	83	15	2	593			540	319
14	78	20	2				536	313
15	73	25	2	616			519	313
16 (IX)	68	30	2	651		602	500	316
17	63	35	2	698	633	554	466	315

La *figure 36* donne la représentation graphique des résultats ci-dessus. On voit que la section II est semblable à la section I. Les phases en présence sont les mêmes.

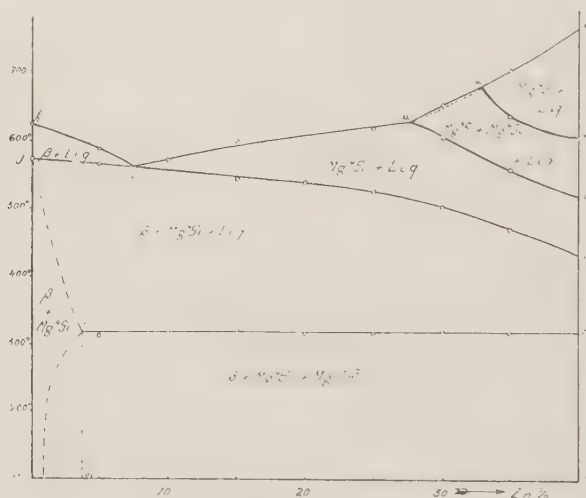


Fig. 36. — Section II - Système labile

— Le point k est à l'intersection de la vallée e_4T_2 et du plan de coupe. Il correspond à la composition :

$$\text{Mg \% } 90,7 \quad \text{Zn \% } 7,3 \quad \text{Si \% } 2,0,$$

On voit qu'il se rapproche du système magnésium-silicium.

— Le domaine limité par deux surfaces conoïdes dont wv et ut sont les sections dans le plan de coupe, et où coexistent Mg^2Si , Mg^4Si et la phase liquide, s'étend de même vers les concentrations plus élevées en magnésium. Voici les valeurs des points u' et w' :

	Mg %	Zn %	Si %
u'	70,5	27,5	2,0,
w'	67,5	32,3	2,0.

Les domaines d'existence des phases sont les mêmes que pour la section I.

Section III ($Si = 4 \%$).

Système stable. — Voici le tableau des valeurs obtenues par analyse thermique, pour le système stable.

TABLEAU 10

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	L.
	Mg	Zn	Si						
18	96	0	4	698			636		
19	91	5	4	660			617	340	16
20	86	10	4	624			598	337	45
21	81	15	4	609			577	332	67
22 (X)	76	20	4	616		596	552	334	88
23	71	25	4	627		569	523	337	118
24	66	30	4	642	584	525	490	332	157
25	61	35	4	681	517	467	427	338	180
26	56	40	4	724	454	405	371	336	185
27	51	45	4	762	—	403	372	336	190
28	46	50	4	795	510	436	417	337	120

La figure 37 donne la représentation de cette section, ainsi que les phases en présence. Si l'on se reporte au diagramme général de la figure 32, on voit que :

— Les courbes hu et wx sont les intersections par le plan de coupe des surfaces de dépôt primaire de Mg^2Si , projetées en $n'a_1f'b'_1$ et $e'_1c'_1g'_1d'_1e'_3T'_1$.

— La ligne double uw correspond à l'intersection par le plan de coupe des surfaces de dépôt de Mg^2Si et Mg^4Si projetées en $a'_1f'_1b'_1$ et $d'_1g'_1c'_1$.

— Les points u et w sont les intersections des courbes de l'espace $a_1f_1b_1$ et $c_1g_1d_1$ par le plan III.

— Les courbes wv et ut sont les sections des surfaces réglées engendrées par des droites parallèles au plan du triangle des concentrations et s'appuyant en nn' et sur les courbes de l'espace $a_1f_1b_1$ et $c_1g_1d_1$. Elles limitent le domaine où coexistent Mg^2Si , Mg^4Si et la phase liquide.

— Les courbes jk et ko sont les intersections par le plan III des surfaces réglées de cristallisation secondaire projetées en $n'e'_1T'_1$ et $n'T'e'_3$. Elles se coupent au point k , correspondant à l'intersection de la droite projetée en $n'T'_1$.

— La courbe js est l'intersection de la surface conoïde projetée en $m'n'l'_1$.

— La courbe ss' est l'intersection par le plan de coupe de la surface limitant le domaine d'existence des trois phases α , Mg^2Si et $MgZn^2$.

Le point s correspond à la concentration :

$$Mg \% 91,2 \quad Zn \% 4,8 \quad Si \% 4,0.$$

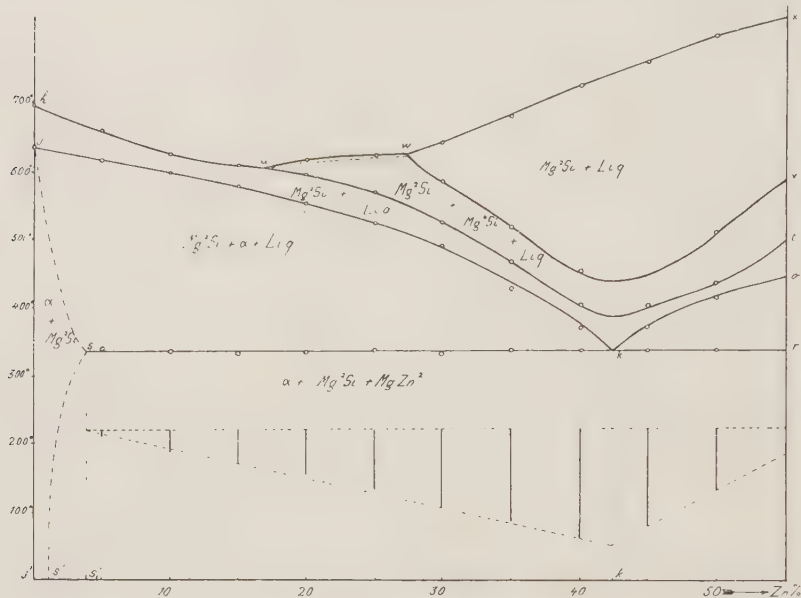


Fig. 37. — Section III - Système stable

Le point k est lui-même défini par :

$$Mg \% 53,8 \quad Zn \% 42,2 \quad Si \% 4,0.$$

Les différents stades de dépôt des cristaux peuvent être résumés de la façon suivante :

Entre j' et s' $Mg^2Si + (Mg^2Si + z)$,

— s'_1 et s'_1 $Mg^2Si + (Mg^2Si + z) + MgZn^2$,

— s'_1 et u' $Mg^2Si + (Mg^2Si + z) + (Mg^2Si + z + MgZn^2)$,

— u' et w' $(Mg^2Si + Mg^4Si) - Mg^4Si + (Mg^2Si + z) + (Mg^4Si + z + MgZn^2)$,

— w' et k' $Mg^2Si + (Mg^2Si + Mg^4Si) - Mg^4Si + (Mg^2Si + z) + (Mg^2Si + z + MgZn^2)$,

— k' et r' $Mg^2Si + (Mg^2Si + Mg^4Si) - Mg^4Si + (Mg^2Si + MgZn^2) + (Mg^4Si + z + MgZn^2)$.

Le signe — correspond à la disparition d'une phase solide.

Système labile. — Voici le tableau des valeurs obtenues par analyse thermique (tableau 11).

TABLEAU 11

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
	Mg	Zn	Si					
18	96	0	4	627			570	
19	91	5	4	633			566	314
20	86	10	4	637			548	312
21	81	15	4	647			—	315
22 (X)	76	20	4	663		640	523	314
23	71	25	4	683		—	485	315
24	66	30	4	710	640	554	430	315
25	61	35	4	733	584	512	393	317
26	56	40	4	792	554	492	326	314
27	51	45	4	—	584	—	356	312
28	46	50	4	849	590	545	—	313

La *figure 38* indique la forme de cette section. On voit qu'elle est semblable à celle du système stable. Seules varient les phases en présence et les températures de dépôt.

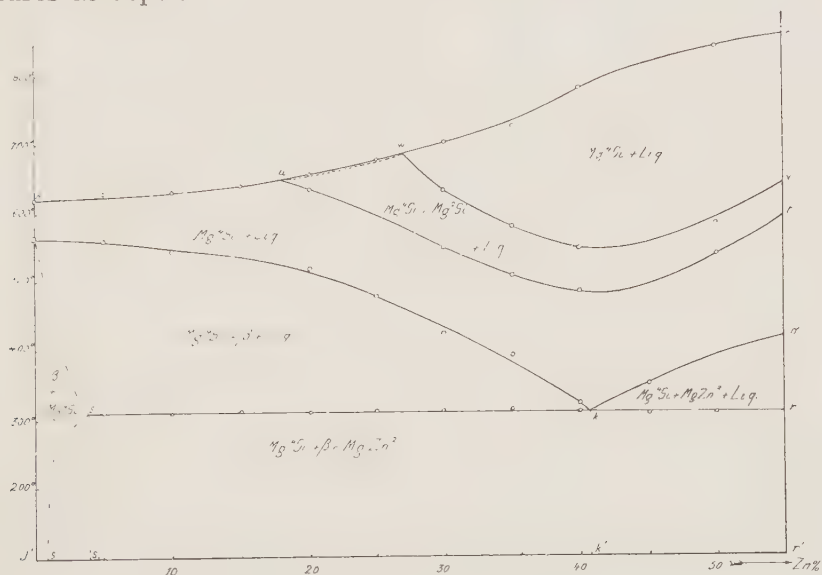


Fig. 38. — Section III - Système labile

On voit que :

— Les courbes *hu* et *wx* représentent les intersections par le plan de coupe des surfaces de dépôt primaire de Mg^4Si projetées en $p'a'_2f'_2b'_2$ et $c'_2g'_2d'_2e'_2e'_4$. On peut remarquer que la courbe *hu* est inclinée vers *jj'* représentant la section du système binaire magnésium-silicium par le plan de coupe.

— La courbe double *uw* correspond à l'intersection de la surface liquidus projetée en $a'_2f'_2b'_2d'_2g'_2c'_2$ limitant le domaine d'existence de $(Mg^4Si + Mg^2Si + liquide)$.

— Les points u et w sont à l'intersection des courbes de l'espace $a_2f_2b_2$ et $c_2g_2d_2$ par le plan de coupe.

— Les courbes jk et ko sont les intersections des surfaces réglées de cristallisation secondaire projetées en $p'e'_4T'_2$ et $p'T'_2e'_5$.

— La courbe js est sur la surface réglée projetée en $p'm'l'_2$.

— Le point s est à l'intersection de la courbe js et de la droite sr .

Il marque la limite d'existence de l'eutectique ternaire T_2 pour cette section. Il correspond à la concentration :

$$\text{Mg \% } 91,2 \quad \text{Zn \% } 4,8 \quad \text{Si \% } 4,0.$$

— Le point k est à l'intersection des courbes jk et ko . Il se trouve sur la droite de l'espace, projetée en $p'T'_2$. Il correspond à la concentration :

$$\text{Mg \% } 55,6 \quad \text{Zn \% } 40,4 \quad \text{Si \% } 4,0.$$

Les différentes phases de dépôt des constituants peuvent être résumées de la façon suivante :

Entre j' et s' $\text{Mg}^4\text{Si} + (\text{Mg}^4\text{Si} + \beta)$,

— s' et s'_1 $\text{Mg}^4\text{Si} + (\text{Mg}^4\text{Si} + \beta) + \text{Mg Zn}^2$,

— s'_1 et u' $\text{Mg}^4\text{Si} + (\text{Mg}^4\text{Si} + \beta) + (\text{Mg}^4\text{Si} + \beta + \text{Mg Zn}^2)$,

— u' et w' $(\text{Mg}^4\text{Si} + \text{Mg}^2\text{Si}) - \text{Mg}^2\text{Si} + (\text{Mg}^4\text{Si} + \beta)$
 $+ (\text{Mg}^4\text{Si} + \beta + \text{Mg Zn}^2)$,

— w' et k' $\text{Mg}^4\text{Si} + (\text{Mg}^4\text{Si} + \text{Mg}^2\text{Si}) - \text{Mg}^2\text{Si} + (\text{Mg}^4\text{Si} + \beta)$
 $+ (\text{Mg}^4\text{Si} + \beta + \text{Mg Zn}^2)$,

— k' et r' $\text{Mg}^4\text{Si} + (\text{Mg}^4\text{Si} + \text{Mg}^2\text{Si}) - \text{Mg}^2\text{Si} + (\text{Mg}^4\text{Si} + \text{Mg Zn}^2)$
 $+ (\text{Mg}^4\text{Si} + \beta + \text{Mg Zn}^2)$.

Le signe — correspond à la disparition d'une phase solide.

Section IV (Si = 7 %).

Cette section est parallèle aux précédentes. Nous retrouvons toujours les deux systèmes stable et labile.

Système stable. — Le tableau 12 donne les résultats de l'analyse thermique.

La figure 39 donne la représentation graphique de la coupe. Elle est semblable à la précédente. Nous noterons seulement l'importance que prend l'inclusion où existent les deux siliciures Mg^2Si et Mg^4Si en présence de la phase liquide.

— Le point s , limite d'existence de l'eutectique T_1 pour cette coupe, correspond à la concentration :

$$\text{Mg \% } 88,7 \quad \text{Zn \% } 4,3 \quad \text{Si \% } 7,0.$$

— Le point k , qui se trouve sur la droite projetée en $n'T'_1$ à l'intersection des deux conoïdes $n'e'_1T'_1$ et $n'T'_1e'_3$, correspond à la concentration :

$$\text{Mg \% } 54,1 \quad \text{Zn \% } 38,9 \quad \text{Si \% } 7,0.$$

— Le point k est à l'intersection des deux surfaces conoïdes projetées en $p'e'_4T'_2$ et $p'e'_5T'_2$ dont font partie les courbes jk et ko .

Il est défini par les concentrations.

Mg % 58,4 Zn % 34,6 Si % 7,0

— Le point s est défini par Mg % 89,5, Zn % 3,5, Si % 7,0.

TABLEAU 13

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
	Mg	Zn	Si					
29	93	0	7	734	732	—	576	—
30	88	5	7	742	728	692	570	312
31	83	10	7	745	721	669	554	315
32	78	15	7	744	697	643	529	313
33	73	20	7	742	680	602	498	316
34	68	25	7	—	660	—	467	314
35	63	30	7	740	609	523	399	315
36	58	35	7	762	573	500	—	312
37	53	40	7	792	545	485	—	313
38	48	45	7	806	567	—	435	314
39	43	50	7	832	639	567	457	317

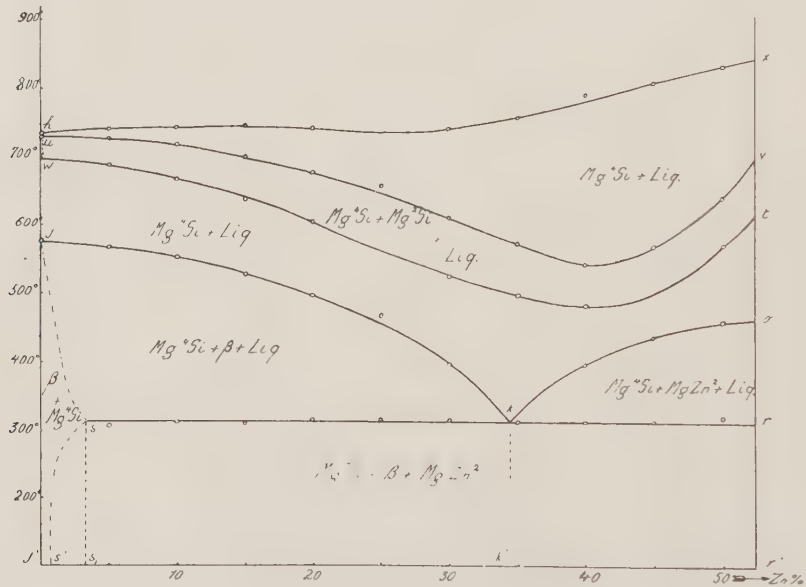


Fig. 40. — Section IV - Système labile

Les différents stades de cristallisation peuvent se résumer ainsi :

- Entre j' et s' $Mg^4Si + (Mg^4Si + Mg^2Si) - Mg^2Si + (Mg^2Si + \beta)$,
- s' et s'_1 $Mg^4Si + (Mg^4Si + Mg^2Si) - Mg^2Si + (Mg^2Si + \beta) + MgZn^2$,
- s'_1 et k' $Mg^4Si + (Mg^4Si + Mg^2Si) - Mg^2Si + (Mg^2Si + \beta) + (Mg^2Si + \beta + MgZn^2)$,
- k' et r' $Mg^4Si + (Mg^4Si + Mg^2Si) - Mg^2Si + (Mg^2Si + MgZn^2) + (Mg^2Si + \beta + MgZn^2)$.

Section V (Si = 10 %).

Système stable. — La figure 41 donne la représentation graphique de cette section. On voit qu'elle est semblable à la section IV du système labile. Seules

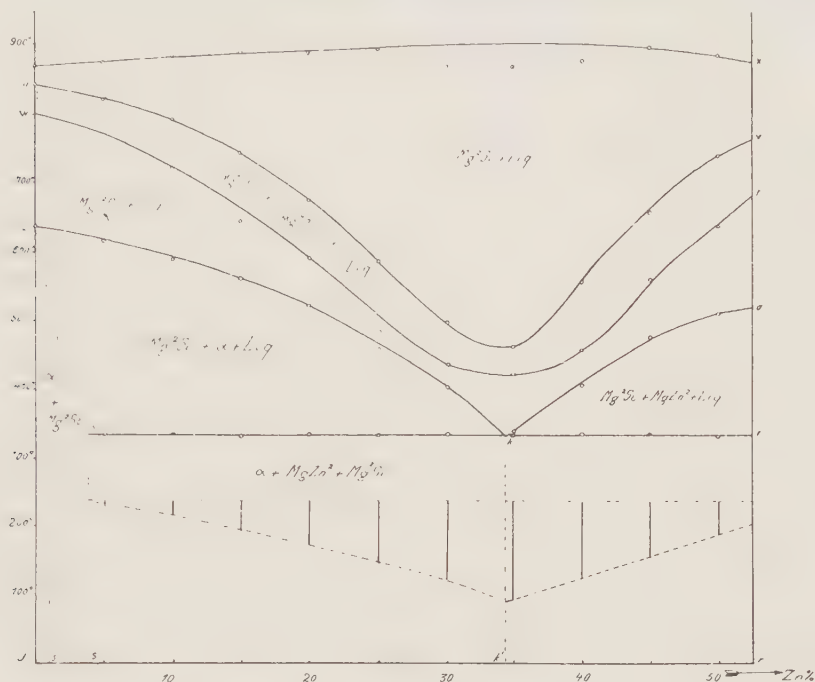


Fig. 41. — Section V - Système stable

varient les températures de dépôt et les phases en présence. Nous ne nous arrêterons donc pas et noterons simplement les valeurs des points :

s' Mg % 96,2 Zn % 3,8 Si % 10,0

et :

k' Mg % 55,6 Zn % 34,4 Si % 10,0

TABLEAU 14

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	L
	Mg	Zn	Si						
40	90	0	10	873	844	—	640		
41	85	5	10	881	826	—	621	337	15
42	80	10	10	890	798	727	593	336	30
43	75	15	10	896	751	651	566	334	64
44	70	20	10	897	681	596	523	337	85
45	65	25	10	900	591	485	460	335	121
46	60	30	10	876	501	440	405	336	153
47	55	35	10	878	467	423	342	334	197
48	50	40	10	885	558	461	408	337	140
49	45	45	10	904	663	563	480	336	120
50	40	50	10	888	745	640	511	333	68

Section VI (Si = 13 %).

Cette section est parallèle aux précédentes et est définie par Si = 13 %. Il y a maintenant similitude entre les systèmes stable et labile. Nous porterons, pour simplifier, toutes les valeurs obtenues sur le même tableau (tableau 16) et

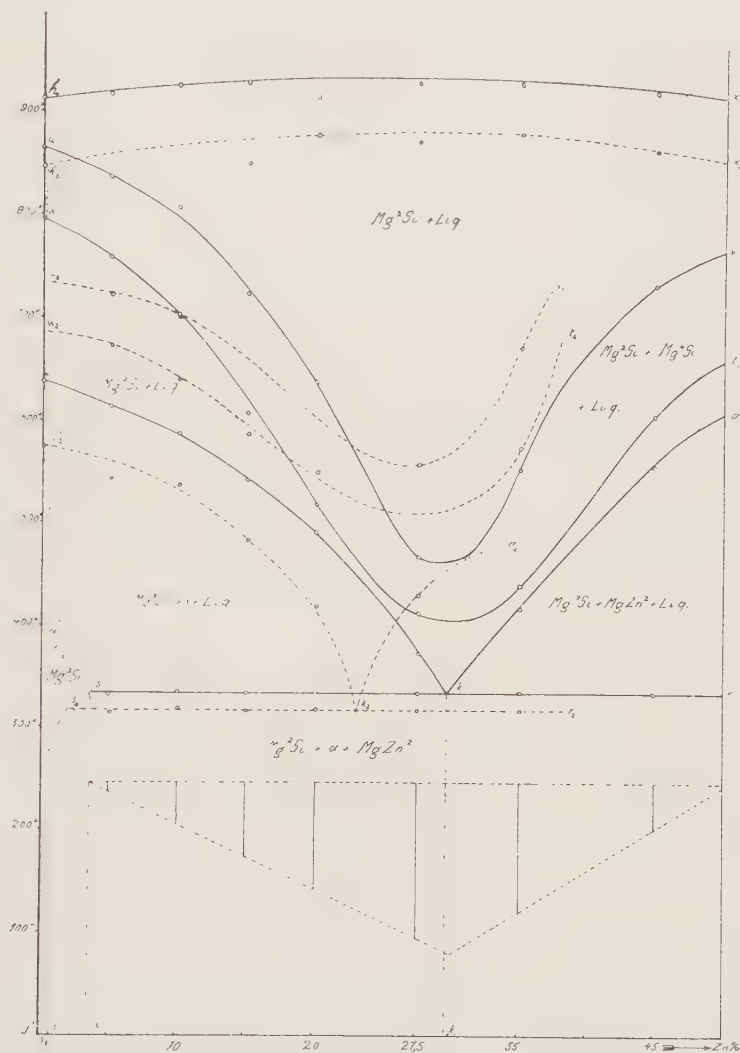


Fig. 43. — Section VI

nous représenterons les deux systèmes sur la même figure (fig. 43). Le système stable est représenté en traits continus et le système labile en traits discontinus.

La similitude entre les deux systèmes apparaît et l'on peut noter le décalage des points k_1 et k_2 .

Les phases indiquées sont celles du système stable. Elles n'offrent rien de nouveau. Pour le système labile, il suffit de se reporter aux sections précé-

dentes. Nous n'insisterons donc pas et noterons simplement les valeurs de k'_1 , k'_2 , s'_1 et s'_2 .

	Mg %	Zn %	Si %
Pour k'_1	56,2	30,8	13,0
— k'_2	63,9	23,1	13,0
— s'_1	83,5	3,5	13,0
— s'_2	84,9	2,1	13,0

TABLEAU 16

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			SYSTÈME STABLE						SYSTÈME LABILE				
	Mg	Zn	Si	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	L	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
SECTION VI														
51	87	0	13	913	867	798	640			846	—	—	572	
52	82	5	13	918	839	762	615	333	10	838	719	674	542	314
53	77	10	13	928	809	703	586	334	21	—	704	642	536	317
54	72	15	13	931	725	609	542	334	63	847	—	585	482	316
55	67	20	13	916	640	520	491	336	102	880	—	554	418	318
56	59,5	27,5	13	932	468	418	387	336	150	873	558	—	430	317
57	52	35	13	930	554	442	417	335	140	882	704	573	—	316
58	42	45	13	922	733	608	556	334	45	866	—	—	—	318
SECTION VII														
59	84	0	16	944	864	—	640			880	733	—	569	
60	79	5	16	940	848	742	602	334	10	900	—	654	548	315
61	74	10	16	946	762	658	561	335	33	876	666	602	496	316
62	69	15	16	949	—	588	504	334	59	893	590	542	393	314
63	61,5	22,5	16	944	522	442	401	334	61	—	600	495	467	315
64	54	30	16	937	506	440	389	337	82	897	—	754	—	314
65	44	40	16	930	742	602	547	336	28	856		—	—	316

Section VII (Si = 16 %).

Les résultats de l'analyse thermique sont donnés par le tableau 16. Cette section ressemble à la précédente et nous avons jugé inutile d'en donner la représentation. Nous nous contenterons de signaler que les courbes u_2v_2 et w_2t_2 se rapprochent de l'axe j_2h_2 .

Nous ne noterons que les valeurs de :

	Mg %	Zn %	Si %
k'_1	57,0	27,0	16,0
k'_2	67,5	16,5	16,0
s'_1	81,1	2,9	16,0
s'_2	82,55	1,5	16,0

Section VIII (Si = 20 %).

Les résultats de l'analyse thermique sont donnés par la figure 44 et le tableau 17.

On peut remarquer que le minimum des courbes w_2t_2 et u_2v_2 ne correspond plus au minimum des courbes j_2k_2 et k_2o_2 , et ne se projette donc pas suivant la droite $p'T'_2$.

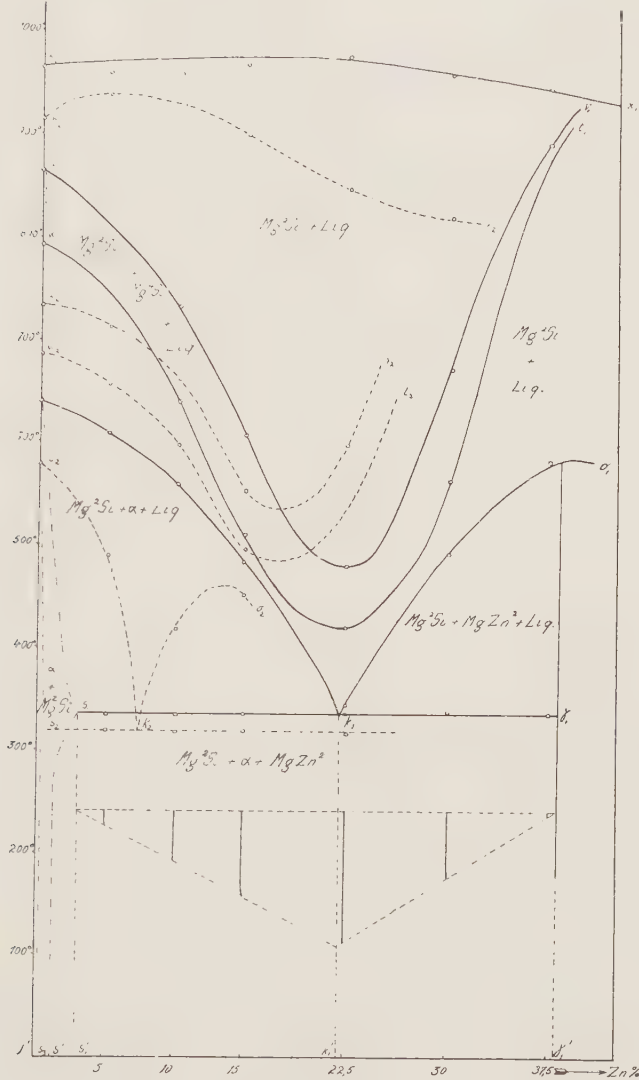


Fig. 44. — Section VIII

Nous noterons les limites d'existence de l'eutectique T_1 :

Mg %	Zn %	Si %
77,6	2,4	20,0
41,9	38,1	20,0

Pour les points k_1 , k_2 et s_2 , on a :

k_1	58,2	21,8	20,0
k_2	72,4	7,6	20,0
s_2	79,4	0,6	20,0

Les phases portées sur la *figure 44* sont celles du système stable. Pour obtenir celles du système labile, il suffira de se reporter aux sections précédentes.

TABLEAU 17

NUMERO DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			SYSTÈME STABLE						SYSTÈME LABILE				
	Mg	Zn	Si	ϵ_1	θ_2	θ_3	θ_4	ϵ_5	L	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
SECTION VIII														
66	80	0	20	966	864	791	640			914	733	686	578	
67	75	5	20	962	802	—	609	334	15	940	713	658	490	318
68	70	10	20	958	733	640	561	334	50	932	663	600	418	318
69	65	15	20	972	609	510	483	335	72	902	554	498	452	318
70	57,5	22,5	20	980	480	420	344	335	128	850	—	600	—	316
71	50	30	20	963	677	564	492	337	47	821	—	—	—	318
72	42,5	37,5	20	949	896	—	585	335	5	—	—	—	—	
SECTION IX														
73	97	0	3	646			640			—			572	314
74	89,7	7,5	2,8	627			615	337	5	590			—	316
75	82,4	15	2,6	596			572	333	45	609			560	317
76	75,1	22,5	2,4	559			529	334	82	633			529	318
77	70,3	27,5	2,2	528			480	336	117	652			491	315
78 (II)	65,4	32,5	2,1	495			408	335	160	676		572	448	316
SECTION X														
79	95	0	5	736			640			657			568	
80	87,8	7,5	4,7	675			615			660			564	
81	80,7	15	4,3	636			585			663		653	552	
82	73,6	22,5	3,9	622		578	545			—		609	—	
83	66,5	30	3,5	631	597	536	496			—	663	554	466	
84	61,8	35	3,2	633	544	468	454			716	578	504	414	
85	54,7	42,5	2,8	666	467	393	363			718	551	492	—	
86	47,6	50	2,4	—	480	—	393			733	—	513	—	

Section IX.

Elle passe par le sommet du triangle des concentrations correspondant au zinc, et coupe le côté magnésium-silicium pour la concentration Si = 3 %.

Le tableau 17 et la *figure 45* donnent les résultats de l'analyse thermique, le système labile étant représenté en traits discontinus. On voit la différence qui existe entre les deux systèmes pour ces concentrations. Le système labile possède une partie de son liquidus à une température supérieure à celui du système stable.

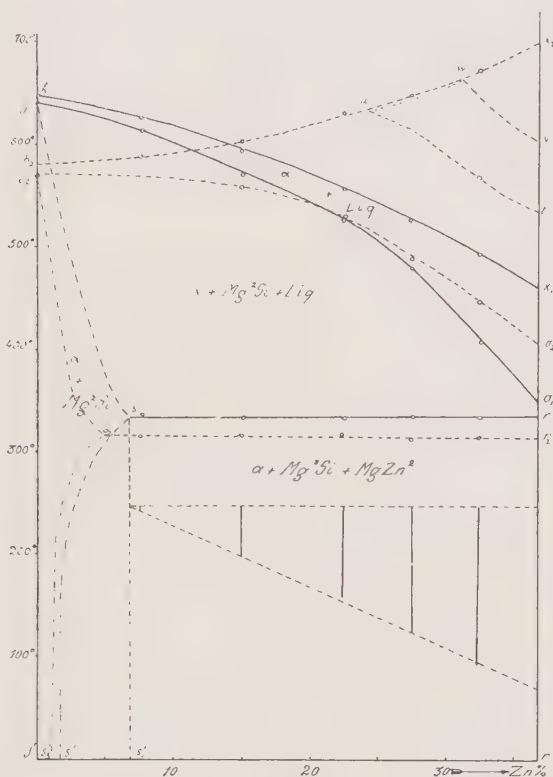


Fig. 45. — Section IX

Les phases en présence sont indiquées (*fig. 45*) pour le système stable. Nous allons rappeler celles du système labile. Dans le domaine limité par :

- $x_2 w v$: $Mg^4 Si$ + liquide ;
- $w u t v$: $Mg^4 Si$ + $Mg^2 Si$ + liquide ;
- $h_2 j_2 o_2 t u$: $Mg^4 Si$ + liquide ;
- $j_2 s_2 r_2 o_2$: $Mg^4 Si$ + β + liquide ;
- $j_2 j' s'_3 s_2$: $Mg^4 Si$ + β ;
- $s'_3 s_2 r_2 r'$: $Mg^4 Si$ + β + $Mg Zn^2$.

Section X.

Elle passe également par le sommet zinc et coupe le système magnésium-silicium pour la concentration $Si = 5 \%$. La *figure 46* et le tableau 17 donnent

les résultats de l'analyse thermique. Le domaine d'existence des phases peut se déduire d'une façon évidente des autres coupes.

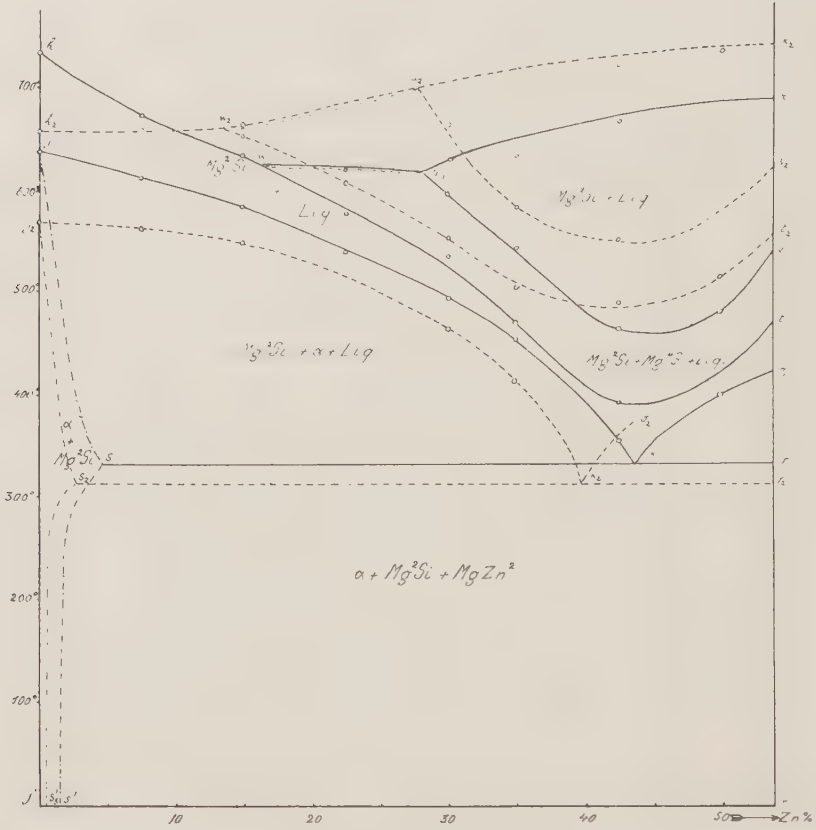


Fig. 46. — Section X

Sections parallèles au système magnésium-silicium

Pour faciliter la représentation du diagramme d'équilibre, nous allons maintenant donner quelques coupes obtenues en utilisant les résultats donnés par les coupes précédentes. Pour plus de clarté, nous représenterons côte à côte les systèmes stable et labile.

Section XI (Zn = 5 %).

La *figure 47* donne la forme de cette section pour des concentrations en silicium variant de 0 à 20 %.

Système stable. — Si l'on se reporte au diagramme général (*fig. 32*), on voit que :

— Les courbes *ux*, *iw* et *hi* sont les sections par le plan XI des surfaces de cristallisation primaire projetées en $n' a_1' f_1' b_1'$, $c_1' g_1' d_1' e_3' T_1' e_1'$ et $m' e_1' T_1' e_2'$.

— Les points u et w sont les intersections par le plan de coupe des courbes de l'espace afb et cgd .

— Les courbes ki et io sont les sections par le plan XI des surfaces réglées de cristallisation secondaire projetées en $m'e'_2T'_1e'_1$ et $e'_1T'_1n'$.

— La courbe hk est l'intersection d'une surface non réglée projetée en $m's'l'_1$.

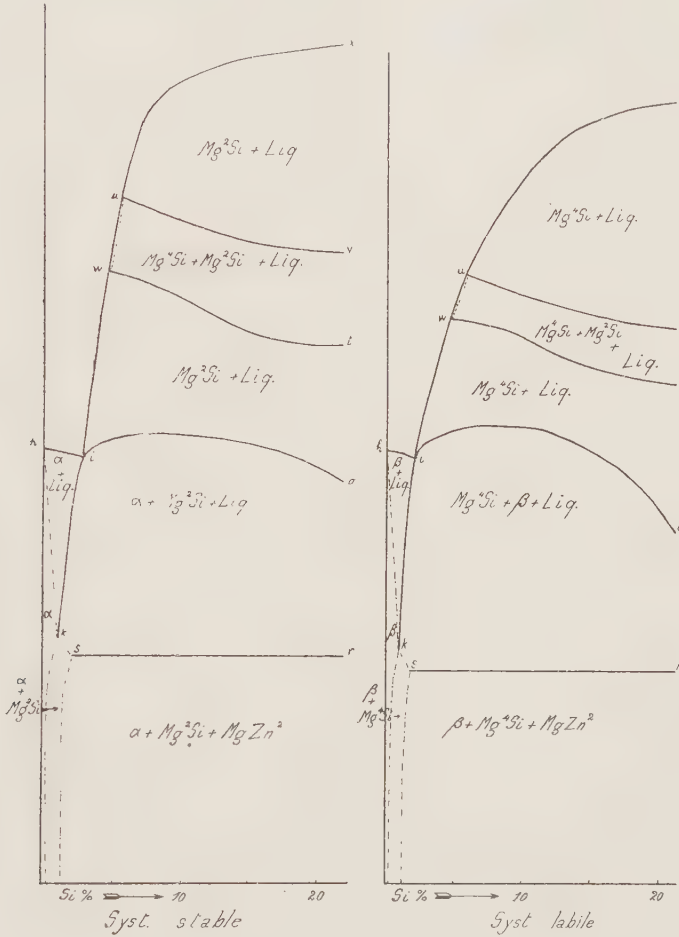


Fig. 47. — Section XI

— Les points k et s sont les intersections par le plan XI des courbes de l'espace projetées en $m'l'_1$ et l'_1n' .

— Le point i est à l'intersection de la courbe de l'espace e_1T_1 .

Les domaines d'existence des phases sont indiquées par la figure 47. On voit que l'on atteint le domaine où existe uniquement la solution solide ternaïre α .

Système labile. — La forme de la section est la même que pour le système stable, seul le front ix que forme la surface liquidus de dépôt primaire de Mg^2Si est plus rapproché de l'axe hk' .

Section XII (Zn = 30 %).

Elle est semblable à la section XI. La distribution des phases ne varie qu'au voisinage de jh .

Système stable. — La courbe js est l'intersection par le plan de coupe d'une surface réglée projetée en $l'_1\delta'q'$.

— Les points k_1 et k_2 sont à l'intersection des surfaces conoïdes projetées en $\delta'l'_1e'_2T'_1$ et $m'e'_1T'_1l'_1$ d'une part; $e'_1T'_1n'$ et $n'T'_1e'_3$ d'autre part et qui se coupent suivant des droites projetées en $n'T'_1$ et $l'_1T'_1$.

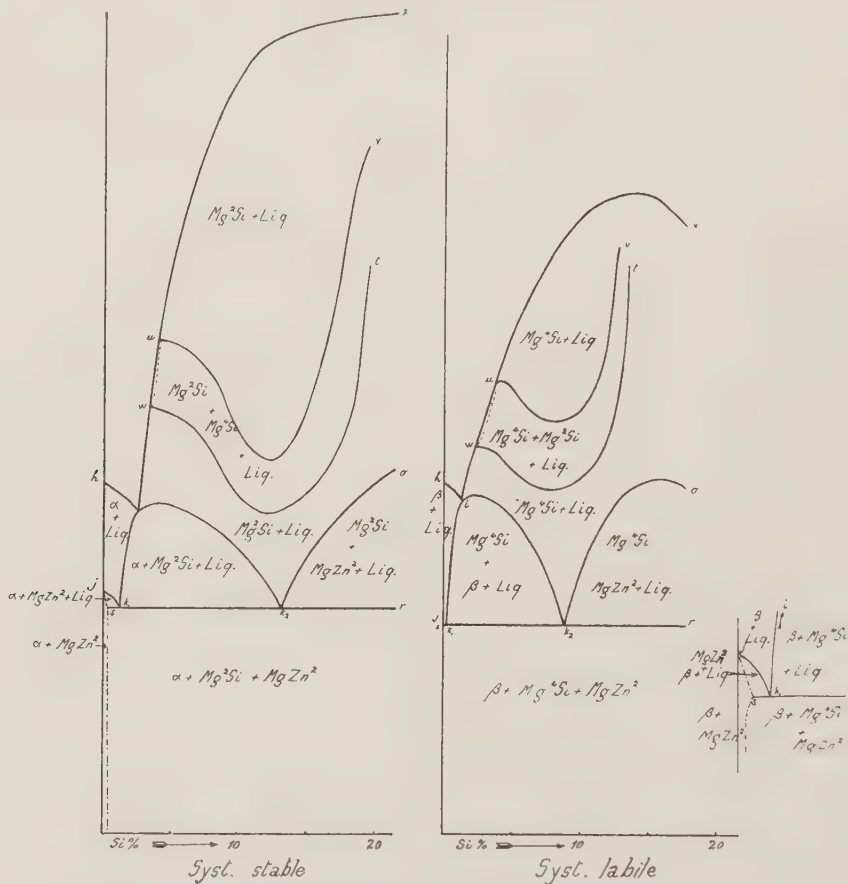


Fig. 48. — Section XII

On peut remarquer que le minimum des courbes uv et wt correspond à la vallée que forment les deux surfaces de cristallisation secondaire projetées en $n'e'_1T'_1$ et $n'T'_1l'_3$.

Système labile. — Il est semblable au précédent, mais on peut remarquer que le point k_1 est très rapproché de l'axe hj . Le point T'_2 (fig. 32) est donc lui-même près du côté du triangle des concentrations correspondant au système binaire magnésium-zinc.

Les phases en présence sont indiquées par la figure 48. On voit que la courbe ix présente un maximum où semblent converger les courbes uv et wt .

Construction du diagramme

Les différentes sections que nous venons d'étudier nous permettent d'établir le diagramme d'équilibre thermique.

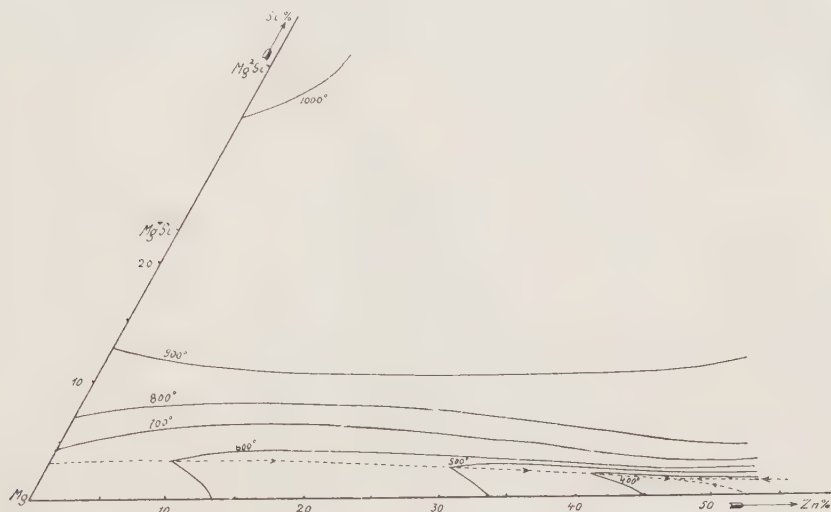


Fig. 49. — Isothermes du liquidus du système stable

Les figures 49 et 50 donnent les surfaces « liquidus » des deux systèmes. On voit que la surface se relève rapidement à partir de la vallée eutectique,



Fig. 50. — Isothermes du liquidus du système labile

vers les teneurs croissantes en silicium; ce fait est surtout très net au voisinage du point eutectique ternaire. On voit que le liquidus du système labile présente un maximum pour Mg^4Si et suivant une ligne joignant Mg^4Si à $MgZn^2$.

Nous donnons (*fig. 51*) le diagramme d'équilibre du système stable. Le point eutectique ternaire T_1 est défini par le point de rencontre des vallées eutectiques, et par les droites d'intersection des surfaces réglées de cristallisation secondaire. On voit que les valeurs obtenues par analyse thermique, et notées sur la *figure* par des croix, se placent très bien sur ces droites. Les écarts ne sont que de 0,1 à 0,2 %. On peut en conclure à une vitesse de diffusion, entre les cristaux et la phase liquide, assez élevée.

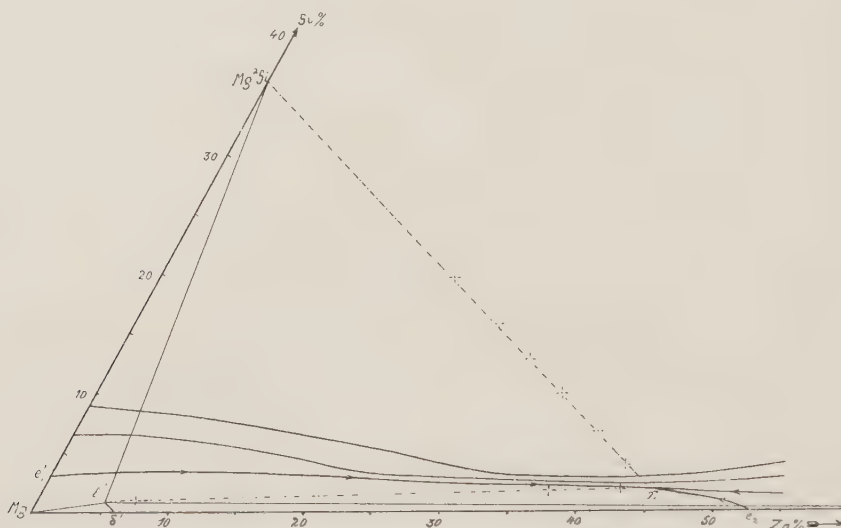


Fig. 51. — Diagramme d'équilibre thermique du système stable

Les lignes limitant le domaine d'existence des trois constituants Mg^2Si , Mg^4Si et la phase liquide sont bien marquées et se raccordent bien au système binaire magnésium-silicium.

Le diagramme d'équilibre du système labile a la même forme. Nous nous contenterons de donner les valeurs définissant ces deux diagrammes.

			Mg %	Zn %	Si %
L'eutectique ternaire	T_1	est défini par	52,95	45,0	2,05
—	T_2	—	51,85	47,7	0,45
Le point	l_1	—	93,95	5,1	0,95
—	l_2	—	94,5	5,2	0,3

Les surfaces de cristallisation secondaire subissent une légère déformation au voisinage des vallées eutectiques.

Les surfaces limitant le domaine à trois constituants, inclus dans le domaine à deux phases, sont bien des surfaces réglées.

Elles s'alignent très bien toutes les quatre, pour le système stable sur Mg^2Si , et sur Mg^4Si pour le système labile. C'est ce qui nous a conduit à donner l'interprétation du domaine d'existence des phases. Il est évident que s'il se déposait

un autre siliciure que Mg^2Si , pour le système stable, sur la surface liquidus, les surfaces réglées envisagées ci-dessus ne seraient plus engendrées par des droites s'appuyant sur la perpendiculaire au triangle des concentrations, élevée au point représentatif de Mg^2Si . La similitude des diagrammes d'équilibre des deux systèmes permet également d'admettre que la phase supplémentaire qui apparaît dans les domaines envisagés est constituée par le second siliciure, Mg^2Si pour le système stable, Mg^2Si pour le système labile.

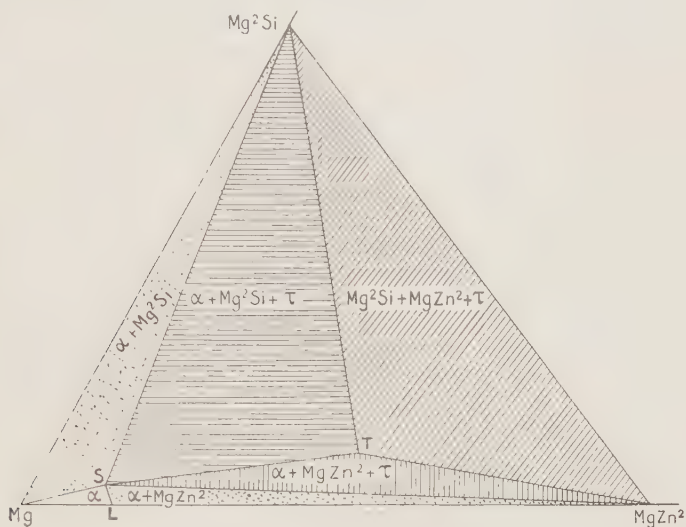


Fig. 52. — Phases en présence

Les minimum des lignes afb et cgd correspondent aux températures suivantes : 415° et 468° pour le système stable, 485° et 552° pour le système labile.

Nous donnons (fig. 52) les domaines d'existence des phases en présence, à température ordinaire, pour le système stable; τ est l'eutectique ternaire.

Pour le système labile, il suffit de remplacer Mg^2Si par Mg^2Si , α par β et τ par τ' .

C. — ÉTUDE de la MÉTALLOGRAPHIE MICROSCOPIQUE

Elle fut faite, en général, sur alliages ayant servi à l'analyse thermique et coulés dans un creuset en terre. Le refroidissement était assez lent et, sauf exceptions, nous avons obtenus des alliages ne montrant que des phases en équilibre.

Préparation des échantillons

Les alliages étaient sciés et polis suivant la technique habituelle. Le polissage était terminé sur une polisseuse portant des disques recouverts de drap et tournant à 1 300 t/mn et sur lesquels nous projetions une suspension d'alumine dans l'eau et dans l'alcool.

Les réactifs d'attaque utilisés furent l'acide picrique à 2 % dans l'eau, et à 5 % dans l'alcool, l'acide chromique à 1 %, les acides chlorhydrique et nitrique à 2 % dans l'alcool.

Il faut noter la très grande différence de dureté entre les constituants qui permet d'obtenir des figures en relief. En particulier, Mg^2Si est beaucoup plus dur que la solution solide ternaire riche en magnésium.

L'eau est elle-même un bon réactif d'attaque et quelques photographies ont été obtenues avec des échantillons simplement polis avec de l'alumine en suspension dans l'eau.

Examen du diagramme

Alliages binaires magnésium-zinc.

La solution solide riche en magnésium se colore en noir par attaque à l'acide chromique, l'eutectique binaire apparaît alors en blanc aux joints des cristaux (Pl. I, *fig.* 53). L'eutectique binaire présente un aspect globulaire (*fig.* 58). L'attaque à l'acide picrique le colore en brun (Pl. I, *fig.* 56).

Au voisinage de l'eutectique, on peut noter un aspect dendritique très net de la solution solide (Pl. I, *fig.* 55). La trempe fait apparaître également cet aspect, mais avec une très grande finesse (Pl. V, *fig.* 81).

Les cristaux de MgZn^2 ont un aspect caractéristique et très différent de la solution solide. L'acide chlorhydrique colore l'eutectique en noir et laisse apparaître le composé défini en blanc (Pl. V, *fig.* 57).

Alliages binaires magnésium-silicium.

Jusqu'à 4 % de silicium, on n'observe, par attaque à l'acide picrique, que des aiguilles bleues d'eutectique, avec quelques plages blanches (Pl. II, *fig.* 59).

Pour les concentrations supérieures, on voit apparaître des cristaux de plus en plus importants de Mg^2Si , aux bords bien nets et qui présentent quelquefois des alignements curieux (Pl. II, *fig.* 60, 61 et 63).

Sur quelques alliages trempés, nous avons pu, en utilisant un grossissement de 810, observer des cristaux bruns de Mg^4Si (Pl. II, *fig.* 62 et 64), après attaque à l'acide picrique, Mg^2Si apparaissant alors en bleu. Ils présentent l'aspect de longues aiguilles, aux bords bien marqués, et prenant leur origine sur des cristaux de Mg^2Si .

Alliages ternaires magnésium-silicium-zinc.

Alliages appartenant à la région $l_1n'T_1$. — Ils contiennent Mg^2Si primaire, $\alpha + \text{Mg}^2\text{Si}$ secondaire et de l'eutectique ternaire, à mesure que Mg^2Si devient abondant, les cristaux se rassemblent et s'alignent (Pl. III, *fig.* 66 à 69, Pl. IV, *fig.* 71 à 74), à la limite si α est prépondérant, on voit Mg^2Si apparaître dans les joints, au milieu de l'eutectique ternaire (Pl. III, *fig.* 67).

L'eutectique ternaire présente un aspect lamellaire (Pl. III, *fig.* 68), avec quelquefois des plages blanches non attaquées (Pl. III, *fig.* 65).

Alliages appartenant au domaine $T_1n'q'$. — Nous avons Mg^2Si primaire, $Mg^2Si + MgZn^2$ secondaire. Les photographies des planches IV et V donnent différents aspects de la structure de ces alliages.

L'acide picrique colore $MgZn^2$ en blanc, l'eutectique apparaît alors en gris foncé. La *figure 76*, Pl. IV montre des cristaux gris de Mg^2Si , aux bords rendus plus foncés par une irisation, des cristaux blancs de $MgZn^2$ et de l'eutectique ternaire.

Quelquefois, on remarque des centres de cristallisation d'où semblent rayonner les cristaux (Pl. V, *fig. 78*). $MgZn^2$ peut présenter quelquefois un un aspect dentelé (Pl. V, *fig. 80*).

Il peut également apparaître des cristaux de Mg^2Si , $MgZn^2$ et α sur la même photographie (Pl. V, *fig. 79* et *82*). Ceci peut s'expliquer par l'existence du diagramme d'équilibre labile. Il existe, en effet, une zone où nous avons en présence : $Mg^2Si + \alpha +$ eutectique ternaire pour le système stable ; $Mg^4Si + MgZn^2 +$ eutectique ternaire pour le système labile. Il n'est rien d'étonnant que l'on obtienne les structures des *figures 79* et *82* sur quelques alliages trempés, α apparaît alors en noir, Mg^2Si en bleu, avec des bords bien nets. Quant à $MgZn^2$ il se présente sous la forme de cristaux blancs, allongés.

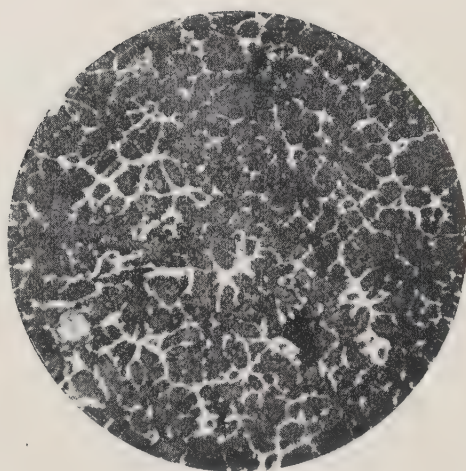


Fig. 53. — Mg 80 % Zn 20 %
attaque acide chromique $\times 48$

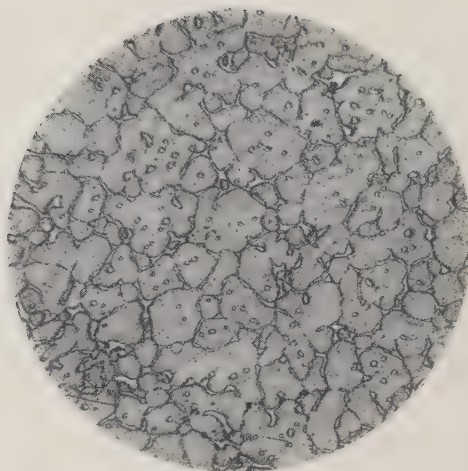


Fig. 54. — Mg 85 % Zn 20 %
non attaqué poli à l'alumine + eau $\times 48$

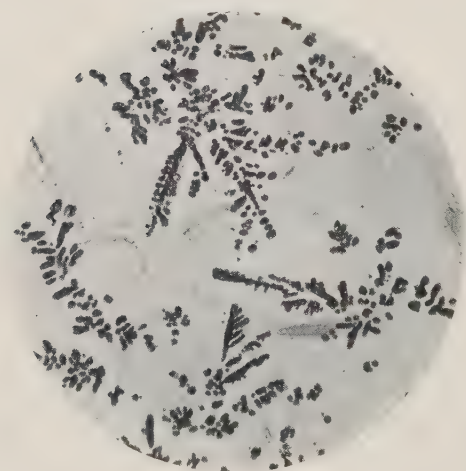


Fig. 55. — Mg 48 % Zn 52 %
attaque acide picrique $\times 173$

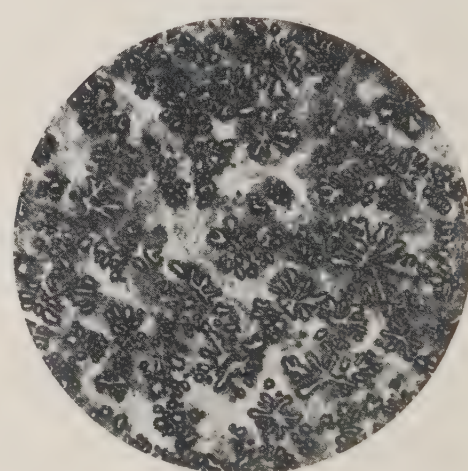


Fig. 56. — Mg 60 % Zn 40 %
attaque acide picrique aqueux $\times 48$



Fig. 57. — Mg 35 % Zn 65 %
attaque HCl 1/100 alcoolique $\times 48$



Fig. 58. — Mg 55 % Zn 45 %
attaque acide chromique dilué $\times 88$

PLANCHE II

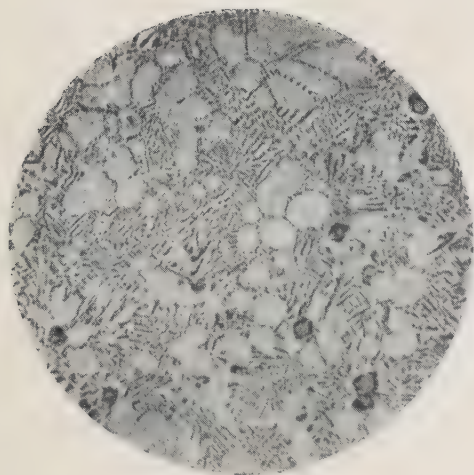


Fig. 59. — Mg 96 % Si 4 %
attaque acide picrique aqueux $\times 88$

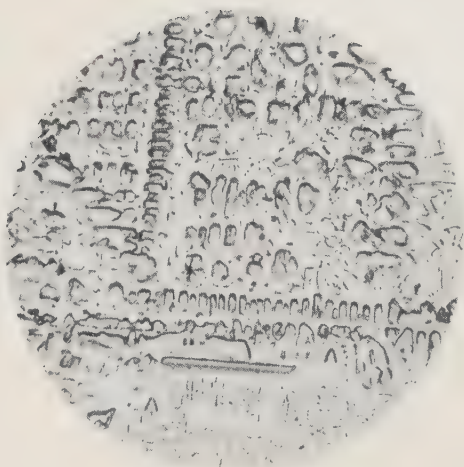


Fig. 60. — Mg 90 % Si 10 %
attaque acide picrique aqueux $\times 88$

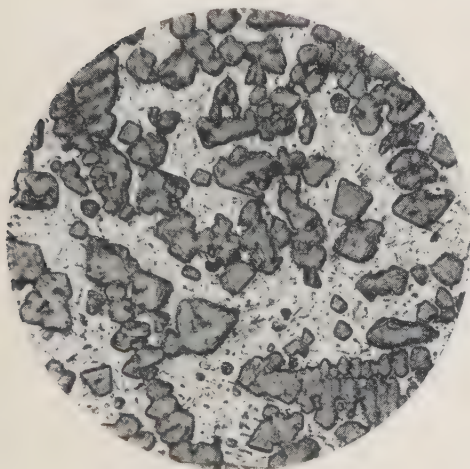


Fig. 61. — Mg 87 % Si 13 %
attaque acide picrique aqueux $\times 48$



Fig. 62. — Mg 87 % Si 13 %
attaque acide picrique aqueux $\times 810$

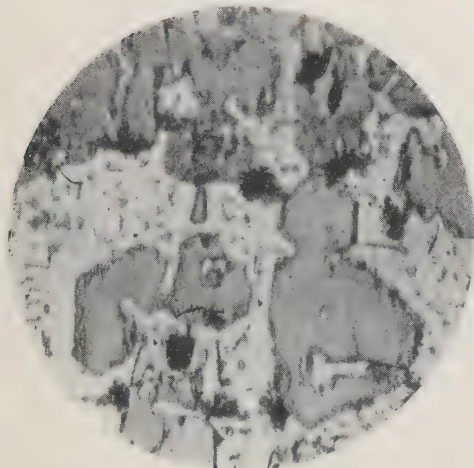


Fig. 63. — Mg 84 % Zn 16 %
attaque acide picrique aqueux $\times 88$



Fig. 64. — Mg 87 % Si 13 %
attaque acide picrique aqueux $\times 810$

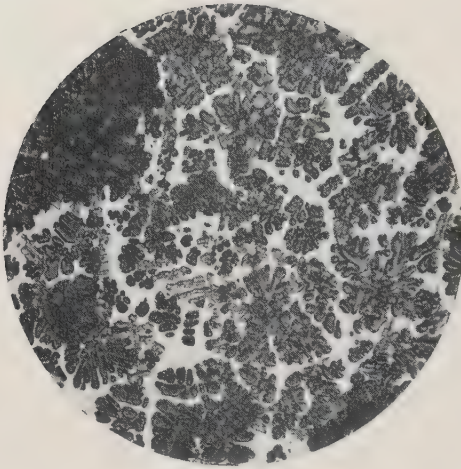


Fig. 65. — Mg 66 % Zn 30 % Si 4 %
attaque acide picrique aqueux $\times 48$

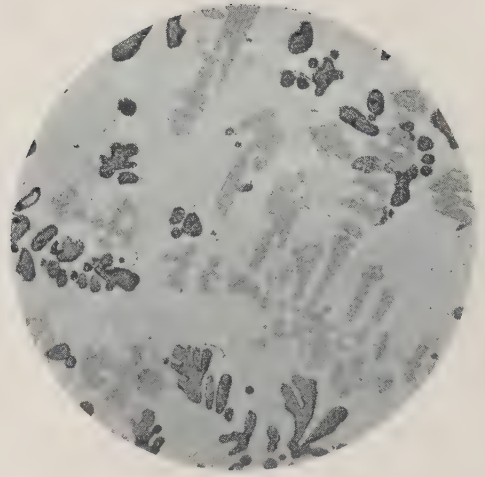


Fig. 66. — Mg 61 % Zn 35 % Si 4 %
non attaqué, poli à l'alumine + eau $\times 88$

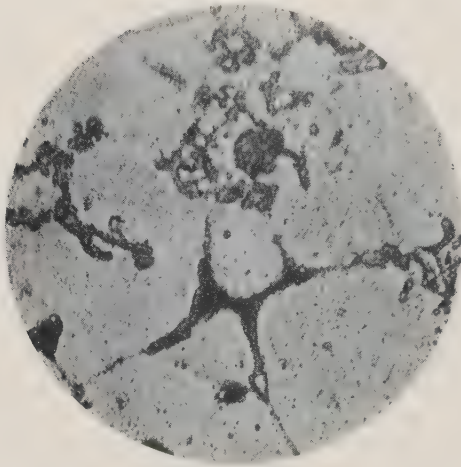


Fig. 67. — Mg 87 % Zn 9 % Si 4 %
attaque acide picrique aqueux $\times 310$

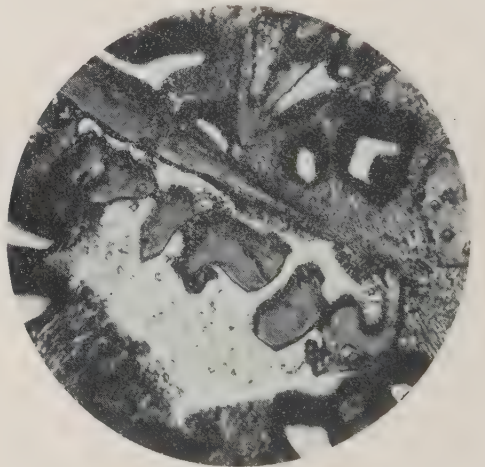


Fig. 68. — Mg 66 % Zn 30 % Si 4 %
attaque acide picrique aqueux $\times 535$

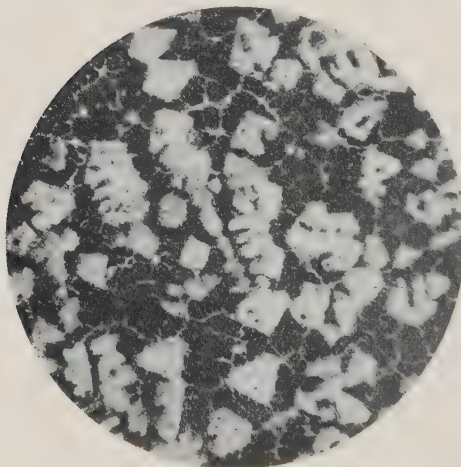


Fig. 69. — Mg 74 % Zn 10 % Si 16 %
attaque acide chromique $\times 88$

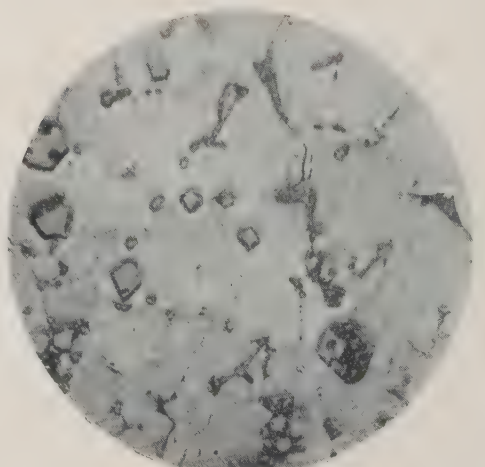


Fig. 70. — Mg 90 % Zn 6 % Si 4 %
attaque acide picrique aqueux $\times 88$

PLANCHE IV

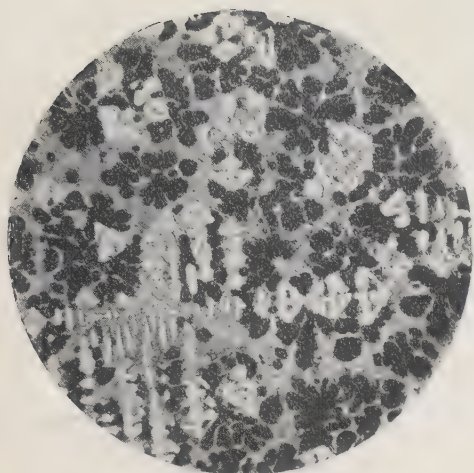


Fig. 71. — Mg 63 % Zn 30 % Si 7 %
attaque acide chromique $\times 88$

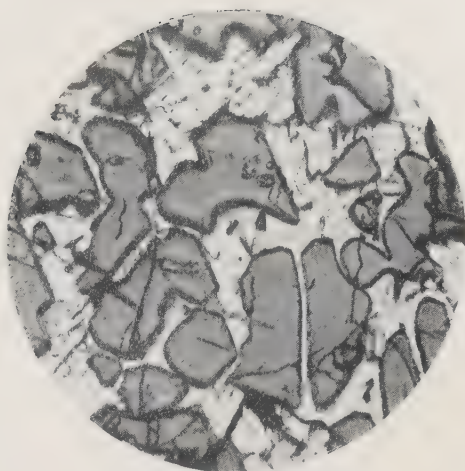


Fig. 72. — Mg 42 % Zn 45 % Si 13 %
attaque acide picrique aqueux, puis léger repoli $\times 173$

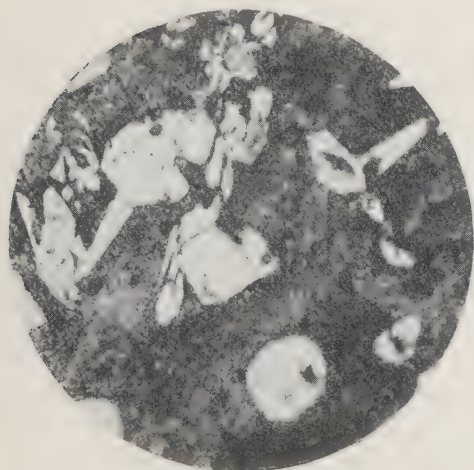


Fig. 73. — Mg 46 % Zn 50 % Si 4 %
attaque acide picrique alcool $\times 535$

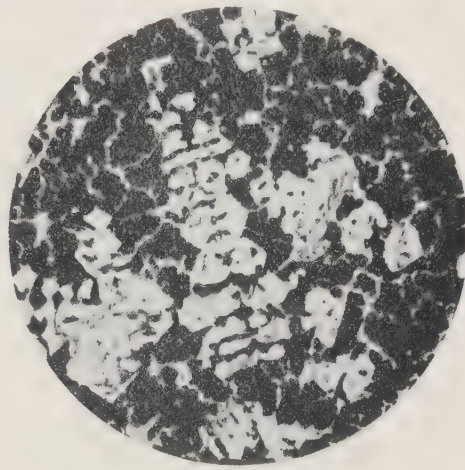


Fig. 74. — Mg 68 % Zn 25 % Si 7 %
non attaqué, poli à l'alumine + eau $\times 88$

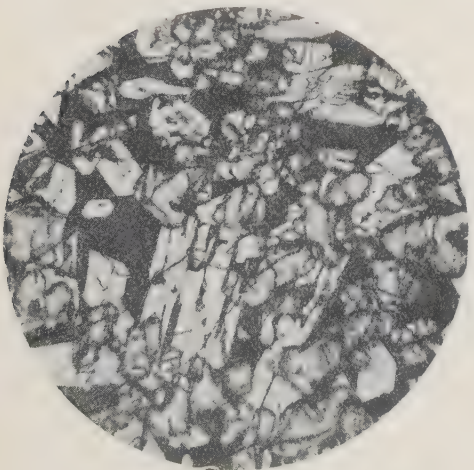


Fig. 75. — Mg 40 % Zn 50 % Si 10 %
attaque acide picrique + NO^3H dilué $\times 173$

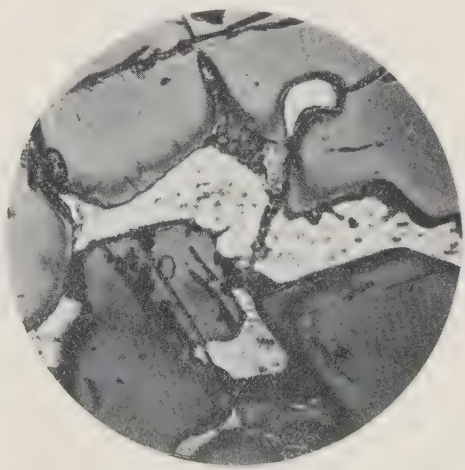


Fig. 76. — Mg 44 % Zn 40 % Si 16 %
attaque acide picrique alcoolique $\times 535$

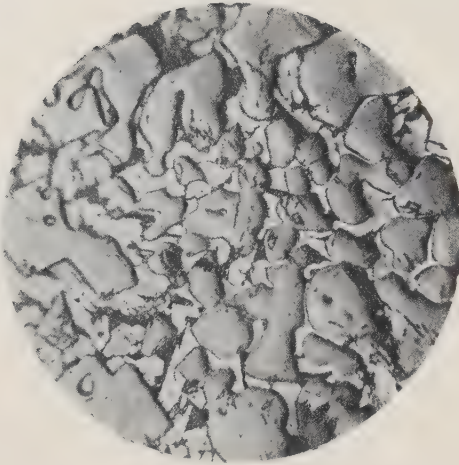


Fig. 77. — Mg 44 % Zn 40 % Si 16 %
attaque acide picrique aqueux $\times 173$

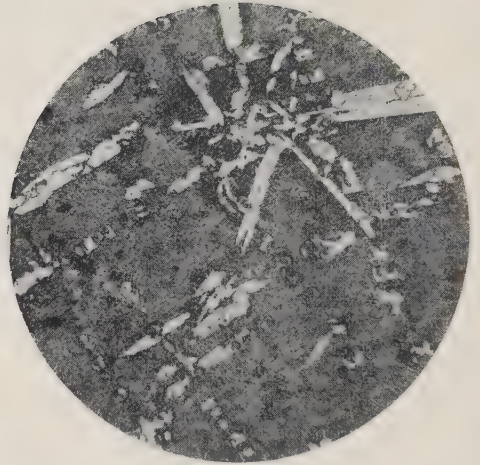


Fig. 78. — Mg 51 % Zn 45 % Si 4 %
attaque acide picrique + NO^3H diluë $\times 173$

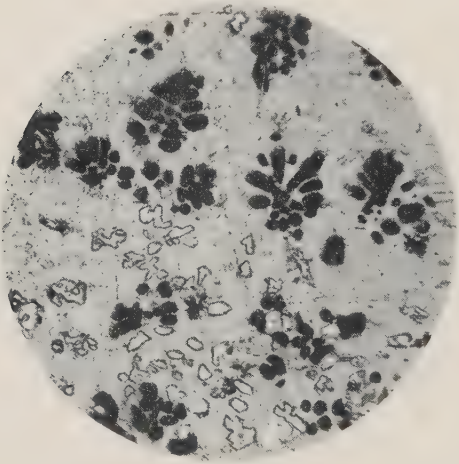


Fig. 79. — Mg 56 % Zn 40 % Si 4 %
attaque NO^3H diluë $\times 88$

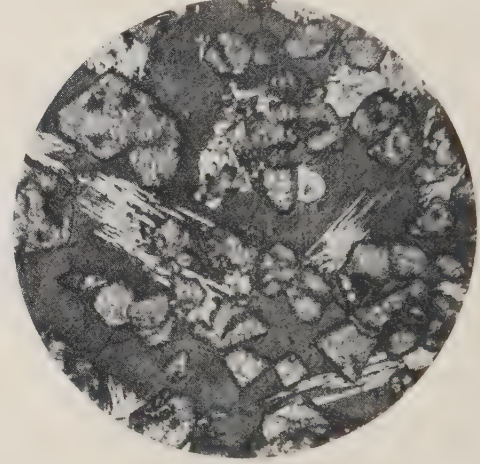


Fig. 80. — Mg 50 % Zn 40 % Si 10 %
attaque acide picrique + NO^3H diluë $\times 173$

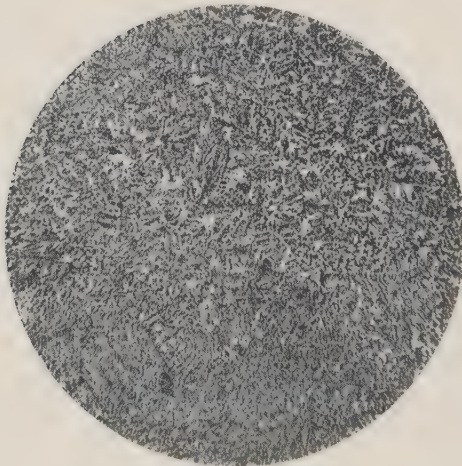


Fig. 81. — Mg 67 % Zn 33 %
attaque acide picrique + acide chromique $\times 88$

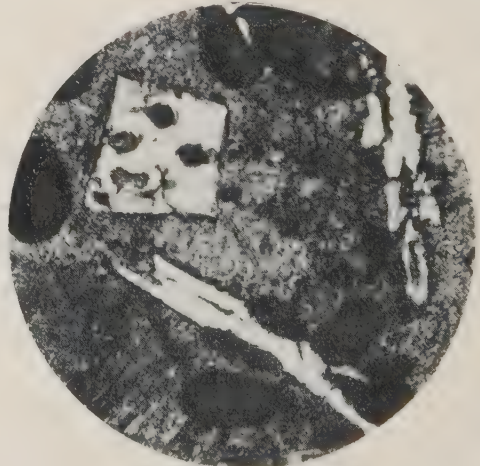


Fig. 82. — Mg 56 % Zn 40 % Si 4 %
attaque NO^3H diluë $\times 535$

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE des PROPRIÉTÉS

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

A. — DENSITÉS

La mesure des densités des alliages magnésium-silicium-zinc, ainsi que l'étude des autres propriétés physiques et des propriétés mécaniques, n'ont été effectuées que sur les alliages qui nous ont paru susceptibles d'emplois industriels, c'est-à-dire ceux dont la composition est comprise à l'intérieur du triangle ayant pour sommet le magnésium et limité à 10 % sur le binaire magnésium-silicium et à 15 % sur le binaire magnésium-zinc.

Procédé

Les mesures de densité ont été effectuées par la méthode hydrostatique en utilisant comme liquide le benzène. La correction de température était effectuée grâce à un thermomètre.

D'après YOUNG (1), le tableau suivant permet d'obtenir la densité du benzène (en appelant s la densité et d un facteur correctif).

t°	s	d
0°	0,90006	0,00012
+ 20°	0,8790	0,0004
+ 40°	0,8576	0,0008

avec $\frac{s+d}{2} = 0,4501 - 0,000\ 5248\ t + 0,000\ 0000\ 693\ t^2$.

Ceci nous a permis de calculer la densité de notre liquide d'immersion à chaque température. Les mesures furent faites sur alliages coulés en coquille, sans aucun traitement thermique.

(1) YOUNG, Dublin *Proc.* 12-374-1910.

Alliages magnésium-zinc

A. PORTEVIN et F. LE CHATELIER ⁽¹⁾ ont montré que la densité d'un alliage binaire de magnésium, tout au moins dans le domaine de solution solide, pouvait être donnée par la formule :

$$V = 0,575 - K_v \cdot x.$$

où V est le volume spécifique, x le pourcentage en poids du métal d'apport et K_v une constante propre à ce métal. Nous donnons en regard de nos résultats les densités calculées d'après cette formule, en donnant à K_v la valeur $K_v = 0,0044$.

Pourcentage	d calculé	d trouvé
0	1,74	1,739
2	1,766	1,766
4	1,794	1,799
6	1,823	1,821
9	1,868	1,866
12	1,915	1,919
15	1,965	1,967

On voit que les valeurs calculées correspondent aux valeurs trouvées à moins de 1 % près, et ceci, même en dehors de la zone de solution solide. La *figure 83* montre que les points se placent bien en effet sur une droite.

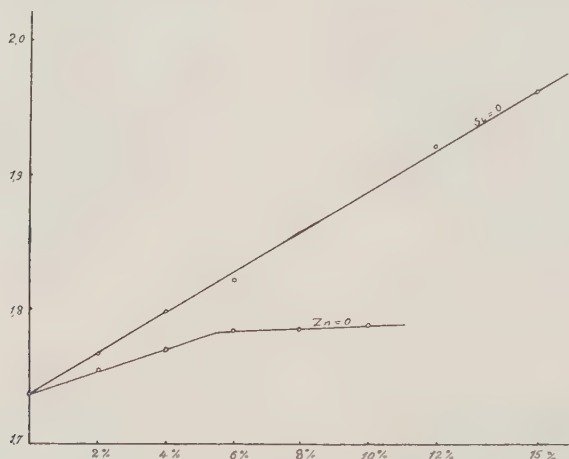


Fig 83. — Densité des alliages binaires Mg-Zn et Mg-Si

Alliages magnésium-silicium

Les valeurs obtenues ont été reportées sur la *figure 83*. On voit que les points se placent bien sur une droite pour les valeurs inférieures à 6 % de silicium. On peut alors leur appliquer la formule :

$$V = 0,575 - K_v \cdot x.$$

$$K_v = 0,0024.$$

(1) A. PORTEVIN et F. LE CHATELIER, *CR.* 182 - 382 - 1926.

Voici le tableau des densités obtenues, nous mettons en regard les densités calculées :

Si %	<i>d</i> calculé	<i>d</i> trouvé
0	1,74	1,739
2	1,754	1,754
4	1,769	1,769
6	1,784	1,783
8	1,784	1,785
10	1,784	1,787

Alliages magnésium-silicium-zinc

Voici le tableau des résultats obtenus :

TABLEAU 18

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			DENSITÉ à 18°
	Mg	Si	Zn	
9	96	2	2	1,782
10	94	2	4	1,812
11	92	2	6	1,843
12	89	2	9	1,888
13	86	2	12	1,944
15	94	4	2	1,797
16	92	4	4	1,826
17	90	4	6	1,857
18	87	4	9	1,890
20	92	6	2	1,814
21	90	6	4	1,843
22	88	6	6	1,875
24	89	8	3	1,839

Nous donnons (*fig. 84*) le triangle de concentrations étudiées avec les lignes d'égale densité.

Nous pouvons remarquer que ces lignes sont bien régulières jusqu'à la concentration en silicium Si = 6 %. On peut, dans le domaine étudié et jusqu'à cette concentration Si = 6 %, adopter la formule suivante donnant la densité :

$$d = 1,739 + 0,0075 x + 0,0143 y.$$

x étant le pourcentage de silicium en poids, *y* étant le pourcentage en zinc.

Cette formule s'applique très bien. Ainsi pour trois exemples pris au hasard nous obtenons les valeurs ci-après.

COMPOSITION			d CALCULÉ	d TROUVÉ
Si	Mg	Zn		
4	90	6	1,854	1,857
6	92	2	1,814	1,814
2	89	9	1,887	1,888

On voit que le coefficient d'augmentation dû au silicium n'est que la moitié de celui du zinc. Or, les densités respectives du silicium et du zinc sont 2,49 et 6,9. La variation ne suit donc pas la loi des mélanges. Mais, par contre, à partir de 6 % de Si, les alliages binaires magnésium-silicium ne voient leur densité augmenter que faiblement.

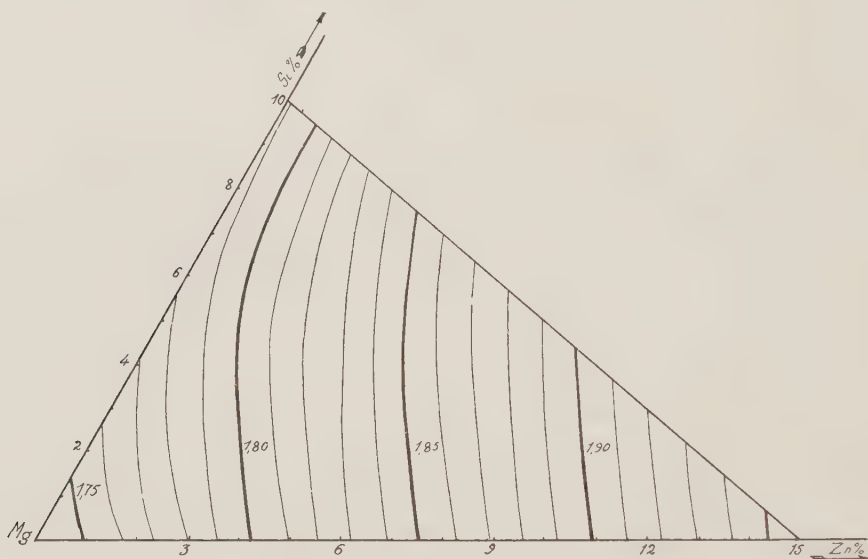


Fig. 84. — Densités des alliages Mg-Si-Zn

B. — COEFFICIENT de DILATATION

L'étude dilatométrique des alliages étudiés fut faite à l'aide d'un dilatomètre photographique Chevenard, muni de ressorts de rappel assez faibles, pour éviter les erreurs dues à la déformation des éprouvettes. Les essais furent faits sur des échantillons coulés et recuits.

Mais, comme nous l'avons vu lors de l'étude du diagramme thermique, les alliages sont susceptibles de trempe. Ceci risque d'introduire des erreurs dans les mesures faites au réchauffement. Par contre, les courbes enregistrées lors du refroidissement sont plus régulières. C'est sur elles que nous avons fait nos mesures.

Pour chaque alliage, nous avons pris deux valeurs. La dilatation fut étudiée en opposant à l'alliage étudié un bâtonnet de magnésium pur, distillé et coulé sous argon, que nous avaient fourni MM. CHAUDRON et HÉRENGUEL.

Dilatation du magnésium pur

La dilatation de ce magnésium fut étudiée en l'opposant à une éprouvette de pyros. Nous avons trouvé entre 20° et 100° :

$$\alpha = 25,98 \times 10^{-6}$$

Les valeurs données par d'autres auteurs sont :

25,8 (BASTIEN) ⁽¹⁾.

26,0 (GRUBE et BURKARDT) ⁽²⁾.

Mais, BASTIEN opérait sur alliages filés. Or, HIDNERT et SWEENY ⁽³⁾ ont signalé que les coefficients de dilatation des alliages de magnésium filés étaient inférieurs à ceux des alliages correspondants bruts de coulée.

Alliages magnésium-zinc

Nous avons obtenus les résultats suivants (entre 20° et 100°).

TABLEAU 19

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	Zn %	$\Delta \cdot \alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$
1	0	0	25,18
2	2	+ 0,58	26,6
3	4	+ 0,52	26,5
4	6	+ 0,46	26,44
5	9	+ 0,26	26,24
6	12	+ 0,04	26,02
7	15	- 0,29	25,7

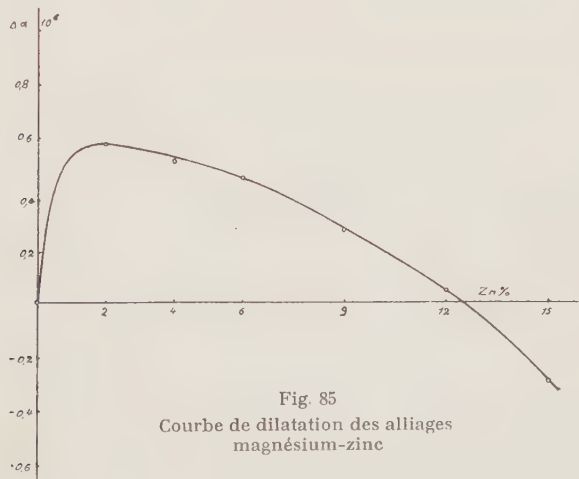


Fig. 85
Courbe de dilatation des alliages
magnésium-zinc

La *figure 85* donne la courbe représentative. On voit qu'après avoir marqué un maximum entre 0 et 2 %, les coefficients de dilatation diminuent ensuite, mais assez lentement.

(1) BASTIEN. — *Thèse*, Paris 1933.

(2) GRUBE BURKARDT. — *Z. Elektroch.*, 35 - 315 - 1929.

(3) HIDNERT et SWEENY. — *U. S. Bureau Standard J. Research* 1-771-792 (1928).

Alliages magnésium-silicium

Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU 20

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	Si %	$\Delta \cdot \alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$
1	0	0	25,98
8	2	— 0,77	25,2
14	4	— 0,99	25,0
19	6	— 2,30	23,7
23	8	— 3,00	23,0
25	10	— 3,33	22,65

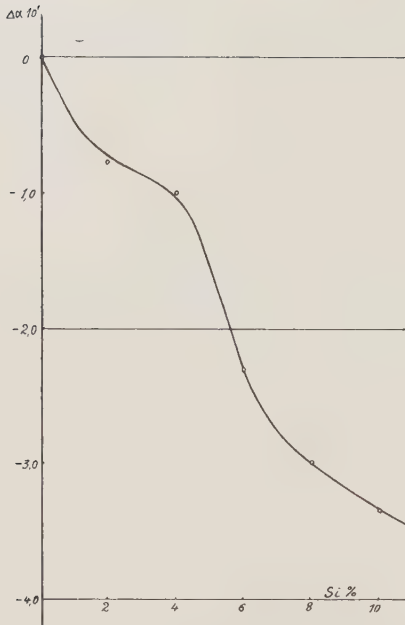


Fig. 86
Dilatation des alliages magnésium-silicium

La *figure 86* donne la courbe représentative. On voit que le coefficient de dilatation diminue très rapidement quand la proportion de silicium augmente. C'est d'ailleurs une propriété générale des alliages de silicium.

Alliages ternaires-magnésim-silicium-zinc

Voici les résultats obtenus (entre 20° et 100°).

TABLEAU 21

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			$\Delta \cdot \alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$
	Mg	Si	Zn		
9	96	2	2	— 0,57	25,35
10	94	2	4	— 0,40	25,6
11	92	2	6	— 0,36	25,62
12	89	2	9	— 0,55	25,31
13	86	2	12	— 0,53	25,35
15	94	4	2	— 1,78	24,2
16	92	4	4	— 1,27	24,7
17	90	4	6	— 1,94	24,0
18	87	4	9	— 1,16	24,8
20	92	6	2	— 2,38	23,6
21	90	6	4	— 2,40	23,6
22	88	6	6	— 2,53	23,45
24	89	8	3	— 1,92	24,0

La *figure 87* représente les variations des coefficients de dilatation, en fonction de la teneur en zinc, en supposant la proportion de silicium constante.

La *figure 88* donne les lignes d'égale dilatation. On voit que, au lieu de descendre régulièrement, en fonction de la teneur en silicium, la valeur des

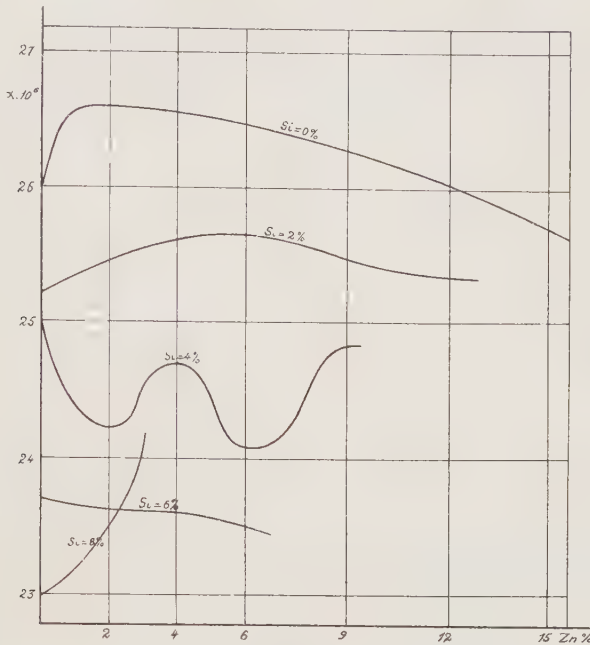


Fig. 87. — Coefficients de dilatation

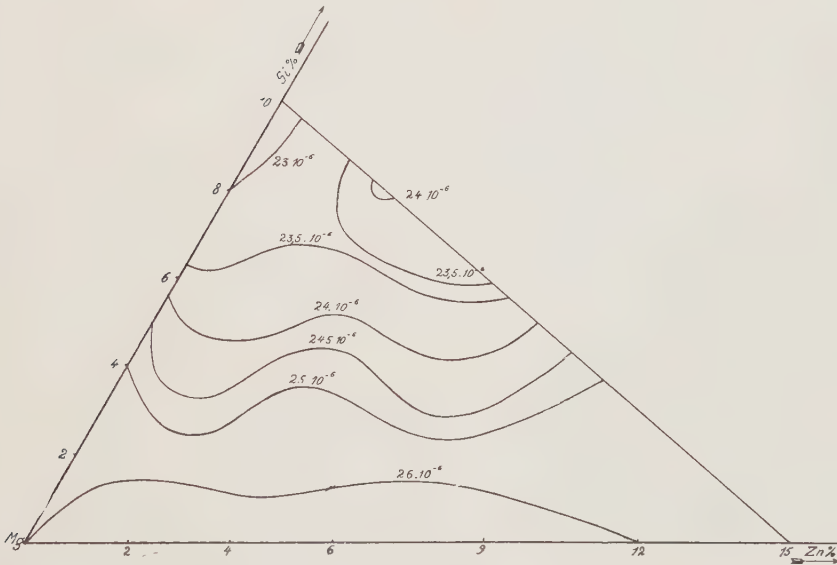


Fig. 88. — Lignes d'égale coefficient de dilatation

coefficients de dilatation remonte vers les teneurs correspondant à 8 % de Si et 3 % de Zn. Il y a à cet endroit une anomalie que l'on peut expliquer par le diagramme d'équilibre thermique.

Nous retrouverons également cette anomalie marquée par d'autres propriétés.

Anomalies de dilatation

L'étude du diagramme d'équilibre thermique nous a montré que les alliages étudiés étaient susceptibles de traitements thermiques. Tous les alliages étudiés ont présenté des anomalies lors des réchauffements et des refroidissements. La précipitation de la solution solide stable à chaud n'est pas rapide, de sorte que pour la vitesse de refroidissement adoptée, 200° à l'heure, entre 250° et 50°, il y a effet de trempe.

Les courbes dilatométriques enregistrées présentent l'aspect de la *figure 89*.

On voit qu'au refroidissement, on obtient une courbe continue marquant uniquement une diminution du coefficient de dilatation.



Fig. 89. — Courbe dilatométrique

Par contre, on peut distinguer sur la courbe au réchauffement trois parties distinctes : *a*) une expansion; *b*) une contraction suivie d'une expansion; *c*) seule l'expansion finale est un phénomène réversible. On peut en donner l'explication suivante. Lors d'un refroidissement, il y a effet de trempe qui maintient la solution solide stable à chaud. Lors du réchauffement, la courbe de chauffe accuse une expansion correspondant à la précipitation de cette solution solide; dans le cas étudié, il s'agit de la solution solide riche en magnésium.

La concentration *b*) révèle la mise en solution des éléments venant de précipiter, c'est-à-dire $MgZn^2$ et Mg^2Si . L'expansion *c*) indique que la mise en solution est terminée. Lors du refroidissement, une expansion traduit la précipitation de la solution solide, mais sans que l'équilibre soit atteint. Ceci nous montre que l'effet de trempe, peut être obtenu avec une vitesse de refroidissement relativement lente, bien moins rapide qu'avec un refroidissement à l'air libre.

Nous n'avons pu faire d'essais de revenus isothermes. Mais des mesures de dureté et de conductibilité électrique nous ont montré qu'il n'y avait pas modification spontanée de ces propriétés à la température ordinaire.

C. — CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

Dispositif expérimental

La résistance électrique fut mesurée au moyen d'un pont de Thomson sur des éprouvettes cylindriques de 4,5 mm de diamètre, obtenues par coulées en coquille. Leur longueur variait entre 40 mm et 120 mm. Pour chaque alliage nous faisons quatre mesures.

La conductibilité électrique des alliages magnésium-zinc avait été étudiée par STÉPANOW (1) qui avait mis en évidence $MgZn^2$. GRUBE et BURKHARDT

(1) STÉPANOV. — *Z. anorg. chem.* 78 - 1 - 1912.

(loc. cit.) ont étudié la variation de conductibilité électrique avec la température. Ils ont donné un diagramme d'équilibre thermique montrant une ligne de transformation vers 265°.

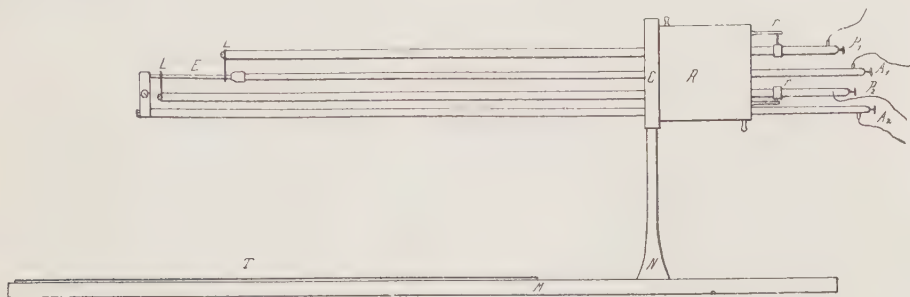


Fig. 90. — Appareil pour la mesure des conductibilités électriques

Nous avons adopté un dispositif nous permettant d'étudier la résistance électrique, en fonction de la température. Voici la description de l'appareil que nous avons fait construire dans ce but.

Un réfrigérant en laiton R (figure 90) supporte deux disques de fibre, percés de trous permettant le passage de tiges d'acier de 1 cm de diamètre. Une de ces tiges A_1 est fixe et se trouve située dans l'axe des disques. Elle porte à son extrémité gauche, une pince permettant de fixer l'éprouvette dont on veut mesurer la conductibilité. L'autre extrémité de l'éprouvette est maintenue par une autre tige A_2 , coudée à son extrémité. Les tiges A_1 et A_2 servent d'amenées de courant. Deux autres tiges P_1 et P_2 portent à leurs extrémités des lames L et servent de prises potentiométriques, elles portent également deux colliers r , pouvant être serrés par des vis et tendus par des ressorts.

Ce dispositif a pour but d'appliquer continuellement les lames L sur l'éprouvette à étudier E. Ces tiges P portent également des graduations correspondant à des verniers et permettant de mesurer exactement la longueur d'éprouvette comprise entre les lames L. La figure 91 montre le détail de ces dispositions.

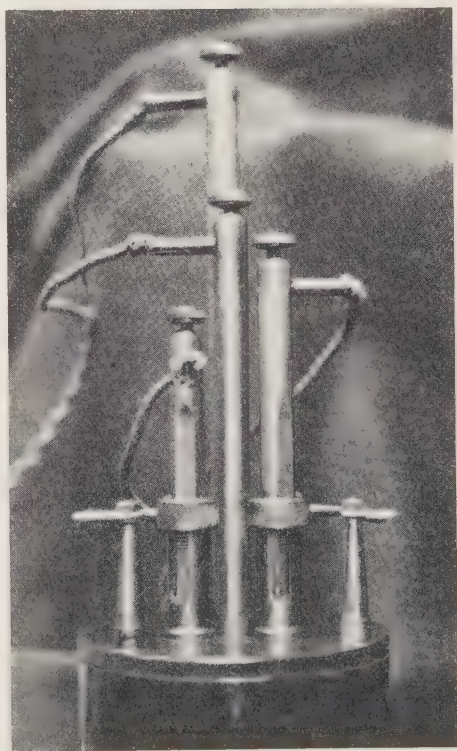


Fig. 91. — Appareil de mesure de conductibilité électrique (détail)

L'ensemble de cet appareil est fixé sur un socle M portant des rails T sur lesquels peut rouler un chariot supportant un four électrique. La figure 92 montre ce dispositif.

Pour pouvoir opérer en atmosphère neutre, nous avons prévu le dispositif suivant. Le collier C (*fig. 90*) porte une bague filetée pouvant s'adapter hermétiquement à un tube de porcelaine. Ce tube peut lui-même coulisser dans le four. Pour éviter l'échauffement des joints, un second réfrigérant est fixé sur le four, comme on peut le voir sur la *figure 92*.

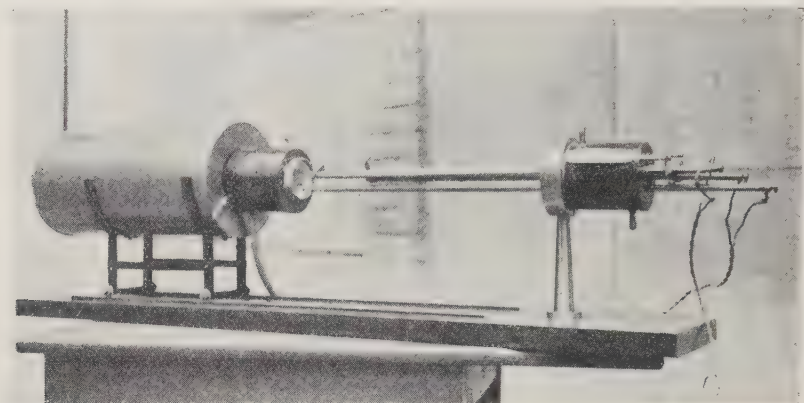


Fig. 92. — Appareil de conductibilité électrique

Les mesures étaient effectuées au pont de Thomson. Nous avons tout d'abord fait des mesures de résistance à la température ordinaire (20°). En choisissant convenablement les températures de trempe et de revenu, nous avons pu déterminer les limites de solution solide à 320° et à 180°.

Conductibilité thermique

GRIFFITH et SCHOFFIELD ⁽¹⁾ ont montré que la loi de Lorentz $\frac{k}{\lambda T} = c$ où k est le coefficient de conductibilité thermique, λ le coefficient de conductibilité électrique, T la température absolue, s'appliquait aux alliages, tout au moins dans un certain domaine. Ils ont trouvé pour les alliages des coefficients très voisins de ceux des métaux purs.

SCHOFFIELD ⁽²⁾ a donné pour le magnésium la formule :

$$\frac{k}{\lambda T} = 5,3 \times 10^{-9} \text{ C G. S.}$$

Plus récemment, MANCHER ⁽³⁾ et RIMPEI KIKUCHI ⁽⁴⁾ ont repris la question et étudié l'extension de la loi de Franz Windemann aux alliages. Pour les

(1) GRIFFITH et SCHOFFIELD. — *J. Inst. of Métal*, I. 337, 1928.

(2) SCHOFFIELD. — *Proced. Roy. Soc.*, 107-206, 1925.

(3) MANCHER. — *Z. Metallkunde*, 23-193, 1931.

(4) RIMPEI KIKUCHI. — *Forschung Inst. für Fixen, Stahl und Metall* (297), Abhandlung-Sendai.

alliages magnésium-zinc, RIMPEI KIKUCHI a trouvé à 20° pour le rapport $\frac{\lambda}{l}$ 1,60 pour 2,1 % de zinc et 1,57 pour 6,1 %. Il y a donc une légère diminution. Ces valeurs concordent avec celles que donne SCHOFFIELD.

Nous donnerons, en regard de la conductibilité électrique, la conductibilité thermique approchée de nos alliages.

Alliages trempés à 320°

Voici les valeurs obtenues avec des alliages maintenus pendant 3 heures à 320° et trempés. Nous admettrons une température moyenne de 20°, et les valeurs données par SCHOFFIELD.

TABLEAU 22

NUMERO DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			RÉSISTI- VITÉ OHM/CM	CONDUCTI- BILITÉ ÉLECTRIQUE	CONDUCTI- BILITÉ THERMIQUE k
	Mg	Si	Zn			
1	100	0	0	4,45 10 ⁻⁶	22,5 10 ⁴	0,35
2	98	0	2	4,90	20,4	0,327
3	96	0	4	5,50	18,2	0,285
4	94	0	6	6,24	16,0	0,251
5	91	0	9	6,67	15,0	0,235
6	88	0	12	6,86	14,5	0,229
7	85	0	15	7,40	13,5	0,212
8	98	2	0	4,84	20,7	0,324
9	96	2	2	5,66	17,7	0,277
10	94	2	4	6,33	15,8	0,248
11	92	2	6	6,77	14,8	0,232
12	89	2	9	7,50	13,3	0,209
13	86	2	12	8,03	12,5	0,195
14	96	4	0	5,59	17,9	0,281
15	94	4	2	6,47	15,5	0,243
16	92	4	4	7,20	13,9	0,218
17	90	4	6	7,60	13,2	0,206
18	87	4	9	8,30	12,0	0,189
19	94	6	0	6,60	15,2	0,238
20	92	6	2	7,91	12,6	0,198
21	90	6	4	8,77	11,4	0,179
22	88	6	6	9,72	10,3	0,161
23	92	8	0	7,22	13,9	0,217
24	89	8	3	8,26	12,1	0,190
25	90	10	0	7,25	13,8	0,216

Les courbes de la *figure 93* montrent nettement un coude correspondant à la fin de la solution solide. Il est à 6 % pour le système binaire magnésium-zinc.

On voit, d'autre part, que la limite de solution solide tend ensuite assez rapidement vers zéro. La décroissance de la conductibilité n'est pas trop rapide et

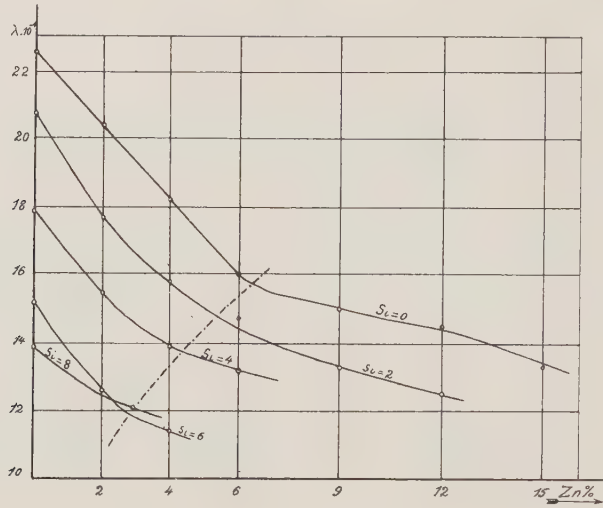


Fig. 93. — Conductibilité électrique à l'état trempé

certaines alliages possédant des qualités intéressantes auront de ce fait des conductibilités calorifiques et électriques assez élevées.

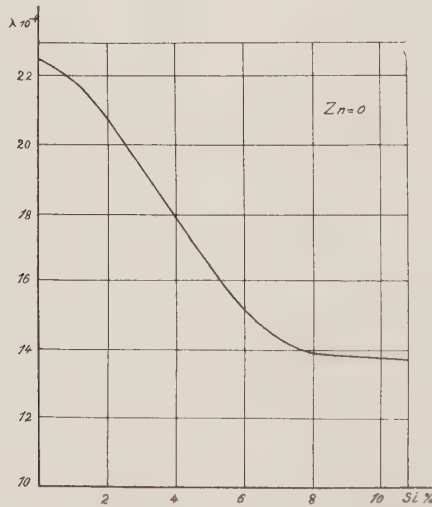


Fig. 94. — Conductibilité électrique des alliages magnésium-silicium

La figure 94 représente la courbe de conductibilité électrique du système binaire magnésium-silicium. On voit qu'il y a tout d'abord diminution rapide de la valeur λ , puis étalement de la courbe à partir de 7 % environ. Ce coude à

7 % a déjà été observé sur la courbe représentative des coefficients de dilatation. Il correspond à une anomalie du diagramme d'équilibre thermique.

La *figure 95* donne les lignes d'égale conductibilité électrique.

On voit que la limite de solution solide se rapproche un peu plus de l'axe correspondant au système binaire magnésium-silicium que ne le donne le diagramme thermique.

On voit, d'autre part, que la conductibilité minimum dans le domaine étudié correspond à la concentration $\text{Si} = 6 \%$, $\text{Zn} = 6 \%$.

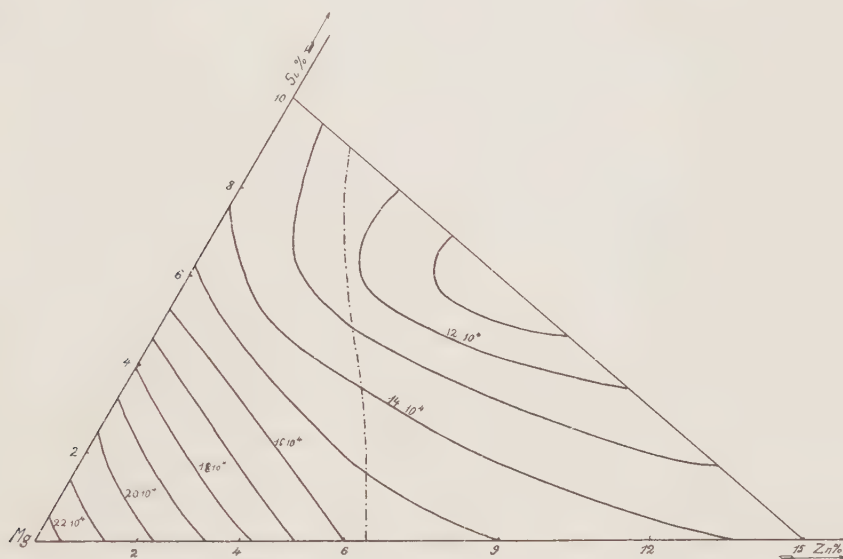


Fig. 95. — Lignes d'égale conductibilité électrique (état trempé)

Nous retrouvons l'anomalie déjà signalée à propos de l'étude du coefficient de dilatation. Il semblerait que la limite de solution solide évite cette concentration.

Il a été impossible de déterminer la zone de solution solide ternaire, car elle est trop peu étendue et les pentes des courbes représentatives sont faibles.

Alliages recuits

Les mesures furent faites sur des alliages recuits pendant trois jours à 180° et abandonnés dans le four. Les températures observées pendant le refroidissement furent les suivantes : t° initiale 180° , après 2 heures 110° , après 6 heures 65° . Les alliages ont été retirés du four à 40° au bout de 8 heures.

Nous avons calculé la conductibilité thermique k , par le même procédé que précédemment.

TABEAU 23

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			RÉSIS- TIVITÉ OHM/CM	CONDUCTI- BILITÉ ÉLECTRIQUE	CONDUCTI- BILITÉ THERMIQUE k
	Mg	Si	Zn			
1	100	0	0	4,45 10 ⁻⁸	22,5 10 ⁴	0,35
2	98	0	2	4,98	20,1	0,315
3	96	0	4	5,13	19,5	0,306
4	94	0	6	5,25	19,0	0,299
5	91	0	9	5,57	18,0	0,281
6	88	0	12	5,42	18,4	0,289
7	85	0	15	5,68	17,6	0,276
8	98	2	0	4,68	21,4	0,335
9	96	2	2	5,33	18,8	0,294
10	94	2	4	5,59	17,9	0,281
11	92	2	6	5,75	17,4	0,237
12	89	2	9	5,94	16,8	0,264
13	86	2	12	6,27	15,9	0,25
14	96	4	0	5,56	18,0	0,282
15	94	4	2	6,12	16,3	0,256
16	92	4	4	6,27	15,9	0,250
17	90	4	6	6,49	15,4	0,242
18	87	4	9	6,58	15,2	0,238
19	94	6	0	6,16	16,2	0,255
20	92	6	2	7,82	14,2	0,223
21	90	6	4	7,52	13,3	0,209
22	88	6	6	7,49	12,6	0,198
23	92	8	0	7,17	13,9	0,219
24	89	8	3	7,53	13,3	0,208
25	90	10	0	7,08	14,1	0,222

La *figure 96* donne les courbes représentatives pour des teneurs en silicium constantes. On peut voir que la pente moyenne des courbes est très faible. Le recuit augmente la conductibilité électrique.

La *figure 97* montre que pour le système binaire Mg-Zn, cette diminution de la résistance est très importante. Elle montre également que le coude correspondant à la limite de solution solide s'est déplacé et correspond maintenant à 1,8 %.

La *figure 98* donne les lignes d'égale conductibilité. Nous avons tracé la limite de solution solide. Elle correspond très bien à la limite théorique. Nous voyons également que la concentration correspondant à la conductibilité minimum s'est déplacée et rapprochée de l'axe correspondant au système binaire Mg-Si comme s'il avait suivi le déplacement de la limite de solution solide.

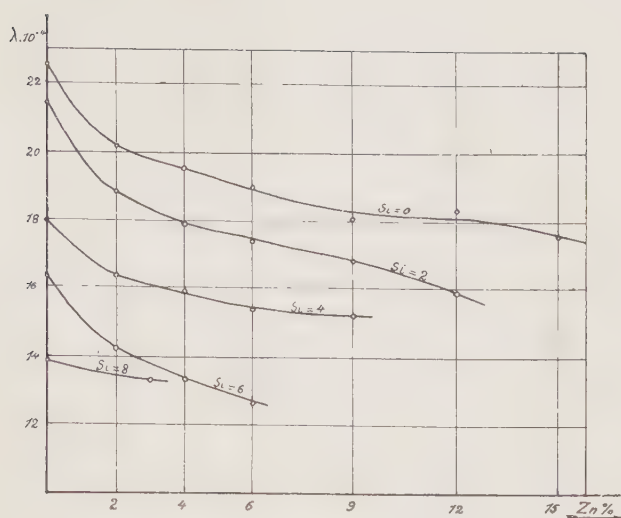


Fig. 96. — Conductibilité électrique à l'état recuit

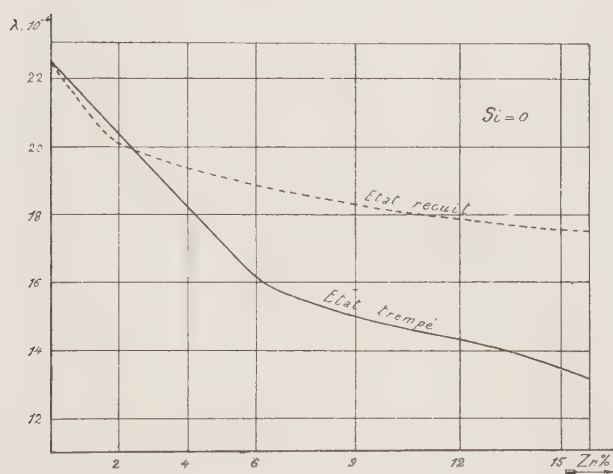


Fig. 97. — Conductibilité électrique des alliages magnésium-zinc

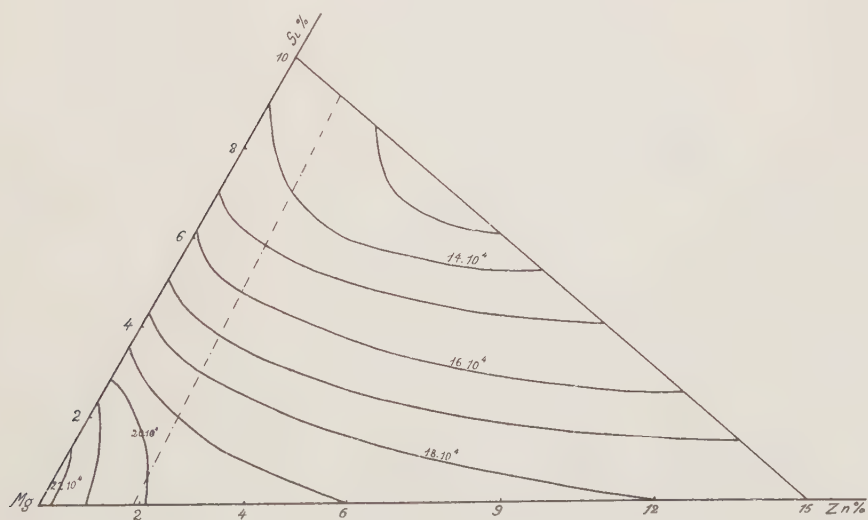


Fig. 98. — Lignes d'égale conductibilité électrique (état recuit)

Conclusions

L'étude des propriétés physiques nous a permis de confirmer certains points de l'étude du diagramme d'équilibre thermique.

1° Nous avons pu préciser les limites des solutions solides.

2° Nous avons vu que le domaine s'étendant au-dessus des concentrations de silicium supérieures à 6 % jouissait de propriétés spéciales. Ceci correspond à l'existence du domaine à trois phases inclu à l'intérieur du domaine de dépôt de Mg^2Si .

3° Nous avons vu, d'autre part, que l'équilibre est très lentement réalisé, ce qui explique les phénomènes de trempe observés au dilatomètre et le fait qu'il ne nous a pas été permis de déterminer les limites de solutions solides par ce procédé.

A ce sujet, nous signalons qu'un alliage trempé présentait au bout de trois mois la même résistivité électrique que lors de la trempe.

4° On voit que l'on a intérêt, pour augmenter la conductibilité électrique ou thermique des alliages étudiés, à leur faire subir un recuit convenable.

5° Les alliages magnésium-silicium ne présentent pas de transformations à l'état solide entre 320° et 180°. En effet, les courbes de résistivité prises à l'état trempé à partir de ces températures sont identiques.

CHAPITRE II

ÉTUDE des PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Préparation des alliages

L'étude des propriétés mécaniques fut effectuée sur des alliages, soit coulés en coquille, soit laminés.

Les alliages furent coulés en plaquettes, suivant les caractéristiques données précédemment. A partir de ces plaquettes, de 12 mm d'épaisseur,

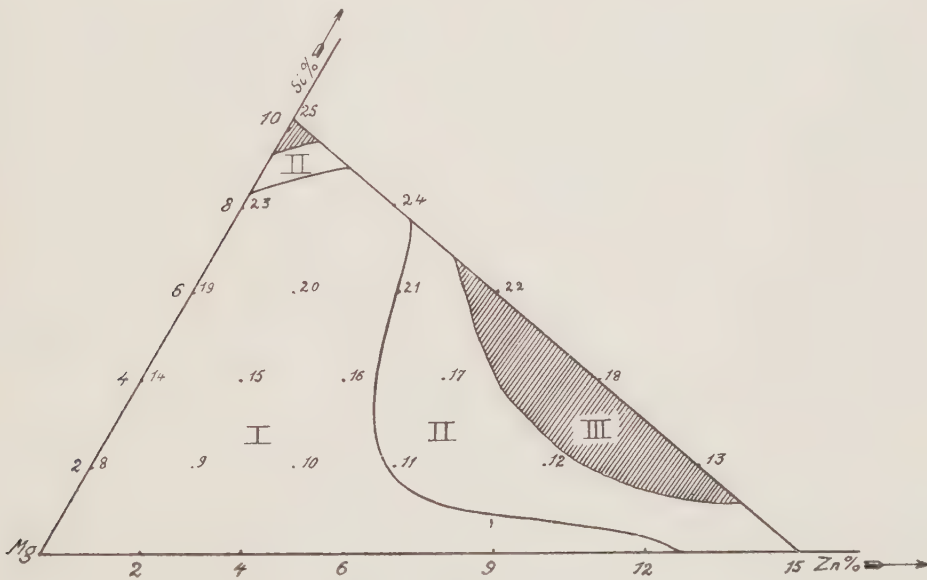


Fig. 99. — Capacité de laminage

nous avons fabriqué des tôles de 1,5 mm, ce qui correspond à un coefficient de corroyage de 8.

Tous les alliages étudiés ne sont pas laminables. La température de recuit a une très grande importance. Elle varie dans des limites assez étroites, entre 350 et 370°. Pour les teneurs en silicium supérieures à 2 %, les passes au

laminoir ne doivent être que de 0,2 à 0,3 mm à ces températures. Les cylindres sont chauffés vers 150°. Entre chaque passe au laminoir, les alliages doivent être mis à recuire.

Nous donnons (*fig. 99*) les zones de laminage. Les alliages compris dans la zone I sont laminables, ceux de la zone II le sont peu et ceux de la zone III ne le sont pas.

On remarque que l'alliage 24, ayant la composition suivante : Si = 8 %, Zn = 3 %, semble jouir de propriétés spéciales. Nous l'avons déjà signalé lors de

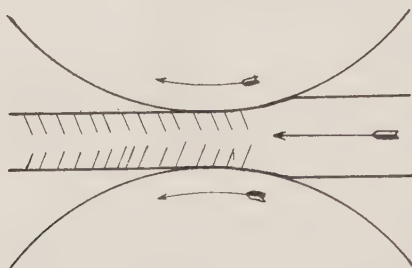


Fig. 100. — Criques se produisant au laminage

l'étude des propriétés physiques. La température de laminage, qui est de 350° pour les alliages magnésium-zinc, monte jusqu'à 370° pour les alliages 23 et 24. L'alliage 25 se crique quelle que soit la température de laminage. Si cette température est trop basse, les criques se produisent dans le sens du laminage. Si elle est trop élevée, les criques se produisent transversalement et l'alliage étudié a tendance à se séparer en deux parties dans le sens de l'épaisseur (*fig. 100*).

A. — ESSAIS de DURETÉ

Alliages coulés

Les essais sur alliages coulés en coquille furent effectués à l'aide de l'appareil Guillery, avec une bille de 8,71 mm, sous une charge de 750 kg. Les diamètres furent mesurés à l'aide d'un microscope possédant un oculaire micrométrique donnant le 1/100 de mm. Pour chaque empreinte, il fut pris trois diamètres et il fut fait trois essais par alliage. Nous avons mesuré la dureté des alliages à l'état trempé, puis à l'état recuit.

Alliages trempés.

Les alliages furent maintenus 3 heures à $315^\circ \pm 2^\circ$, puis trempés à l'eau. Les mesures eurent lieu 20 heures après trempe, mais des essais montrèrent qu'il n'y avait pas modification spontanée de la dureté.

Le tableau 24 résume les valeurs obtenues.

TABLEAU 24

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ Brinell	NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ Brinell
	Mg	Zn	Si			Mg	Zn	Si	
1	100	0	0	40,5	11	96	0	4	44
2	98	2	0	41	15	91	2	4	56
3	96	4	0	42,5	16	92	4	4	53,5
4	94	6	0	46	17	90	6	4	58,5
5	91	9	0	53	18	87	9	4	62,5
6	88	12	0	61					
7	85	15	0	60,5	19	91	0	6	46
					20	92	2	6	52
8	98	0	2	45	21	90	1	6	59
9	96	2	2	51,5	22	88	6	6	70
10	94	4	2	53					
11	92	6	2	56	23	92	6	8	65
12	89	9	2	64,5	24	89	3	8	72,5
13	86	12	2	64,5	25	90	0	10	61

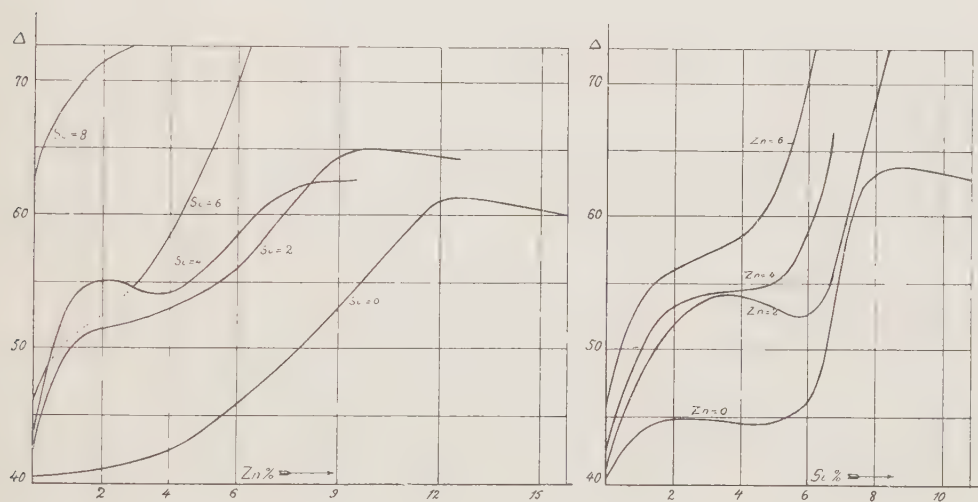


Fig. 101. — Dureté des alliages coulés en coquille et trempés

La *figure 101* donne la courbe des duretés en fonction, soit des teneurs en zinc, soit des teneurs en silicium. La limite de solution solide est assez bien marquée par le relèvement de la pente des courbes. Il y a similitude avec les courbes obtenues lors de l'étude de la conductibilité électrique.

La *figure 102* donne les isosclères. On remarque le relèvement de la dureté pour les compositions correspondant à Si = 6 à 8 %, Zn = 3 à 5 %. Les alliages possédant ces compositions ont déjà été signalés pour leurs propriétés physiques particulières.

Contrairement à une opinion généralement admise, on voit que l'addition de silicium n'augmente pas beaucoup la dureté d'un alliage, tout au moins pour les teneurs inférieures à 6 %.

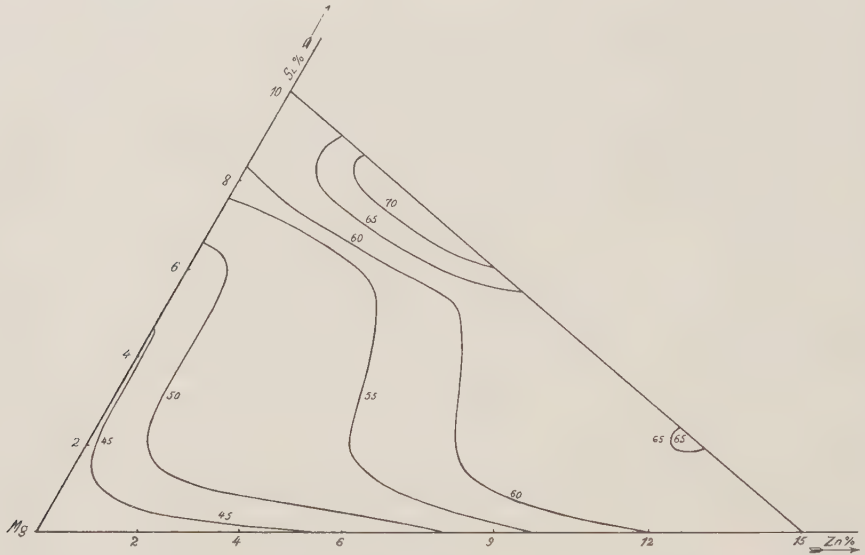


Fig. 102. — Isosclères des alliages coulés en coquille et trempés

Alliages recuits.

Les alliages coulés en coquille ont été recuits à $315^{\circ} \pm 2^{\circ}$ pendant 3 heures, puis trempés à l'eau. Ils ont subi ensuite un revenu à 175° pendant quatre jours et ont refroidi dans le four jusqu'à la température ordinaire. La vitesse de refroidissement était telle que la température a varié de 175° à 60° en 6 heures.

TABEAU 25

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ Brinell		NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ Brinell
	Mg	Zn	Si				Mg	Zn	Si	
1	100	0	0	41		14	96	0	4	46,5
2	98	2	0	42,5		15	94	2	4	58,5
3	96	4	0	54,5		16	92	4	4	65
4	94	6	0	58,5		17	90	6	4	75
5	91	9	0	71		18	87	9	4	83
6	88	12	0	78						
7	85	15	0	80,5		19	94	0	6	50,5
						20	92	2	6	55
8	98	0	2	48,5		21	90	4	6	82
9	96	2	2	57,5		22	88	6	6	67,5
10	94	4	2	63						
11	92	6	2	71,5		23	92	0	8	62,5
12	89	9	2	83		24	89	3	8	84,5
13	86	12	2	82						
						25	90	0	10	62,5

La *figure 103* donne les courbes de dureté en fonction, soit de la teneur en silicium, soit de la teneur en zinc. Ces dernières montrent que la dureté a

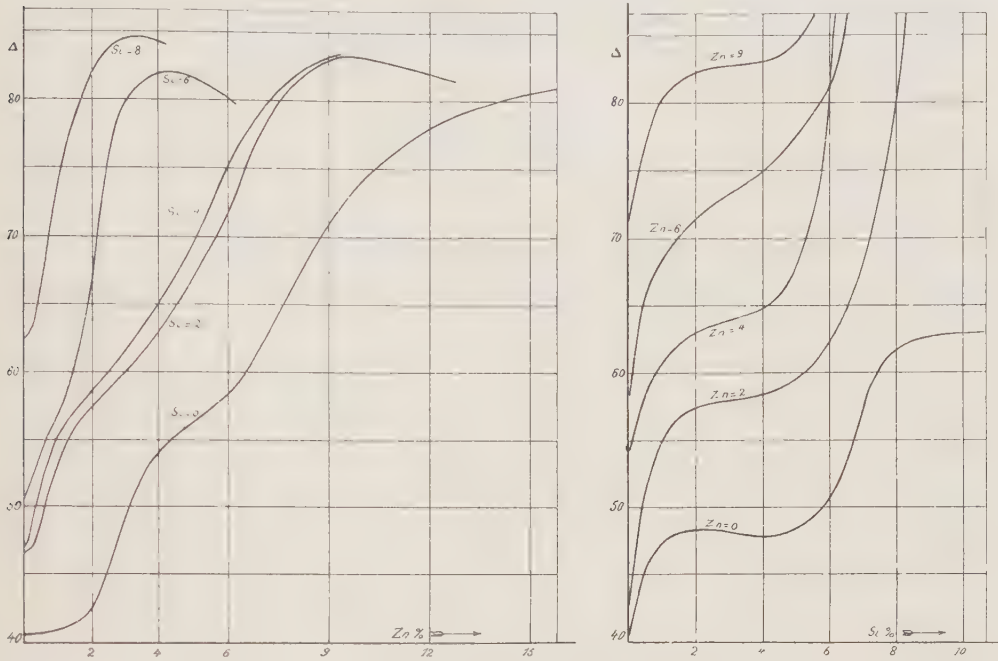


Fig. 103. — Dureté des alliages coulés en coquille et revenus à 175°

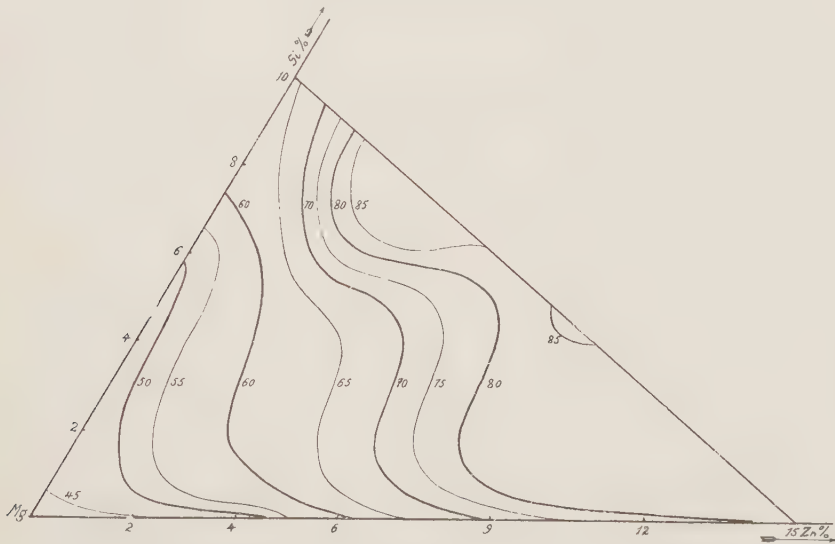


Fig. 104. — Isoclines des alliages coulés en coquille et revenus à

beaucoup augmenté. On distingue encore la limite de solution solide, voisine de 2 %, par l'augmentation de la pente des courbes.

Par contre, la courbe de dureté des alliages binaires magnésium-silicium est restée inchangée. La faible augmentation observée, deux unités Brinell, est due sans doute à l'augmentation de grosseur des cristaux.

La *figure 104* représente les isosclères. Les lignes sont plus serrées que sur la *figure 102*, mais la forme générale reste la même. Le maximum de dureté correspond toujours aux alliages 22 et 24.

L'augmentation moyenne de dureté est de quinze à vingt unités Brinell.

Alliages laminés

Les essais furent effectués sur tôle de 1,5 mm, sur la tranche, perpendiculairement au sens de laminage. Pour les alliages peu usinables, nous avons mesuré la dureté sur des échantillons ayant été laminés jusqu'à ce que la limite d'écouissage soit atteinte.

Les mesures furent effectuées à l'aide de l'appareil POMEY et VOULEY (1). Cet appareil, muni d'une pointe de diamant, peut opérer sous des charges variant de 1 à 16 kg. Les bonnes empreintes furent obtenues avec une charge de 3 kg; elles furent mesurées à l'aide du microscope spécial pouvant être monté à la place de la tige portant les poids et le diamant. La dureté Brinell Δ était donné par la formule :

$$\Delta = K \frac{P}{D^2}$$

P étant le poids en kilog, D le diamètre de l'empreinte en mm, K une constante dépendant du grossissement du microscope. La vérification du grossissement nous a fait adopter pour K la valeur 131,93.

Sur chaque échantillon, nous avons fait cinq empreintes. Les chiffres donnés sont des moyennes. Les essais eurent lieu sur alliages trempés et sur alliages ayant subi un recuit.

Alliages trempés.

La *figure 105* donne les courbes représentatives en fonction des teneurs en silicium et zinc. On voit que la limite de solution solide est bien marquée, pour le système binaire magnésium-zinc; elle semble même être reportée vers 8 % de zinc, en accord avec les dernières valeurs obtenues par Rayons X.

La *figure 106* représente les isosclères. On voit que la dureté moyenne a augmenté, tout au moins au voisinage du magnésium. Cela tient à la modification de la courbe de dureté du système binaire magnésium-silicium. D'autre part, l'anomalie de dureté présentée par les alliages 22 et 24 a disparu, et les courbes sont plus serrées au voisinage de 10 à 15 % de zinc. Il y a augmentation de la dureté au voisinage du zinc et diminution pour les teneurs en silicium supérieures à 6 %. Cela tient sans doute au fait que les cristaux de siliciure sont brisés par le laminage.

(1) POMEY ET VOULEY. — R. M. 26, 238, 1929.

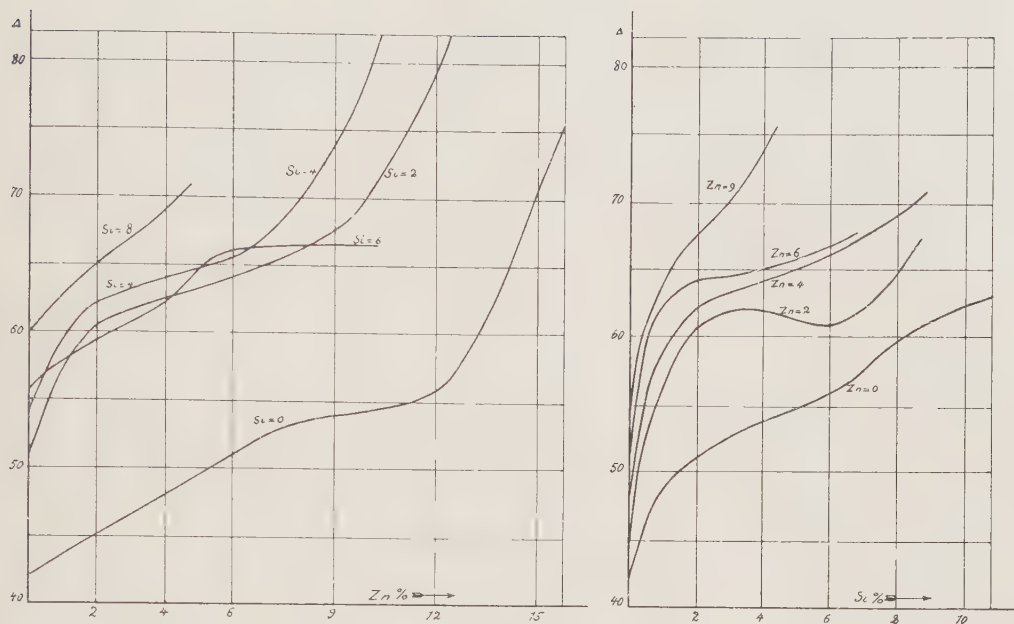


Fig. 105. — Dureté des alliages laminés et trempés

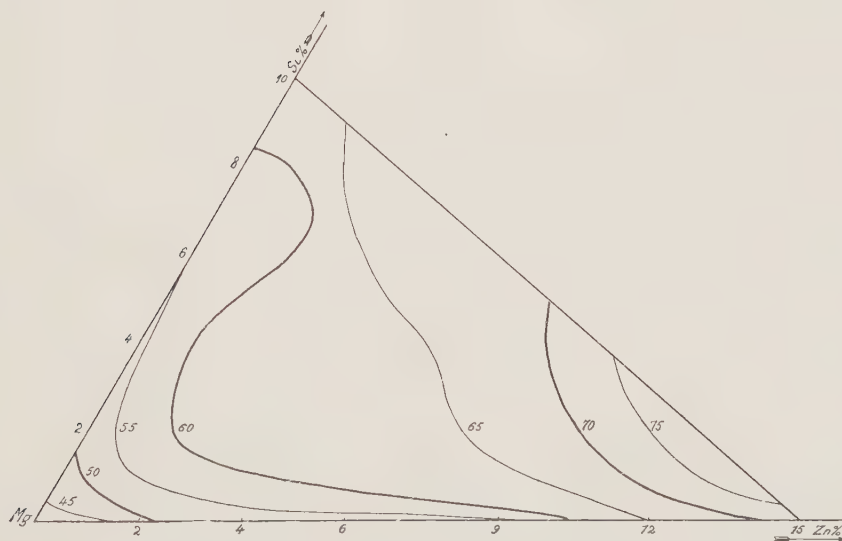


Fig. 106. — Isoclères des alliages laminés et trempés

Voici le tableau des valeurs obtenues avec des alliages ayant subi un recuit de 3 heures à 315° et trempés à l'eau.

TABLEAU 26

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ Brinell		NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ Brinell
	Mg	Zn	Si				Mg	Zn	Si	
1	100	0	0	42		14	96	0	4	54
2	98	2	0	45		15	94	2	4	62
3	96	4	0	48		16	92	4	4	64
4	94	6	0	51		17	90	6	4	65
5	91	9	0	54		18	87	9	4	74
6	88	12	0	65,5						
7	85	15	0	71		19	94	0	6	55,5
						20	92	2	6	59,5
8	98	0	2	51		21	90	4	6	66
9	96	2	2	60,5		22	88	6	6	66,5
10	94	4	2	62						
11	92	6	2	64		23	92	0	8	60
12	89	9	2	67,5		24	89	3	8	67
13	86	12	2	79,5						
						25	90	0	10	62

Alliages recuits.

Les alliages ont subi un recuit de 3 heures à 320° et ont été trempés à l'eau. Ils ont subi ensuite un revenu de quatre jours à 160° et ont été refroidis lentement dans le four. Il a fallu 8 heures pour que la température varie de 160° à 42°. Les duretés ont été mesurées 24 heures après la sortie du four.

TABLEAU 27

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ Brinell		NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ Brinell
	Mg	Zn	Si				Mg	Zn	Si	
1	100	0	0	42		14	96	0	4	58
2	98	2	0	53		15	94	2	4	62,5
3	96	4	0	73		16	92	4	4	82
4	94	6	0	82		17	90	6	4	82
5	91	9	0	88,5		18	87	9	4	86,5
6	88	12	0	89						
7	85	15	0	95		19	94	0	6	58,5
						20	92	2	6	67
8	88	0	2	54,5		21	90	4	6	79,5
9	96	2	2	62,5		22	88	6	6	79
10	94	4	2	72,5						
11	92	6	2	86,5		23	92	0	8	51,5
12	89	9	2	85		24	90	3	8	80,5
13	86	12	2	89,5						
						25	90	10	10	66,5

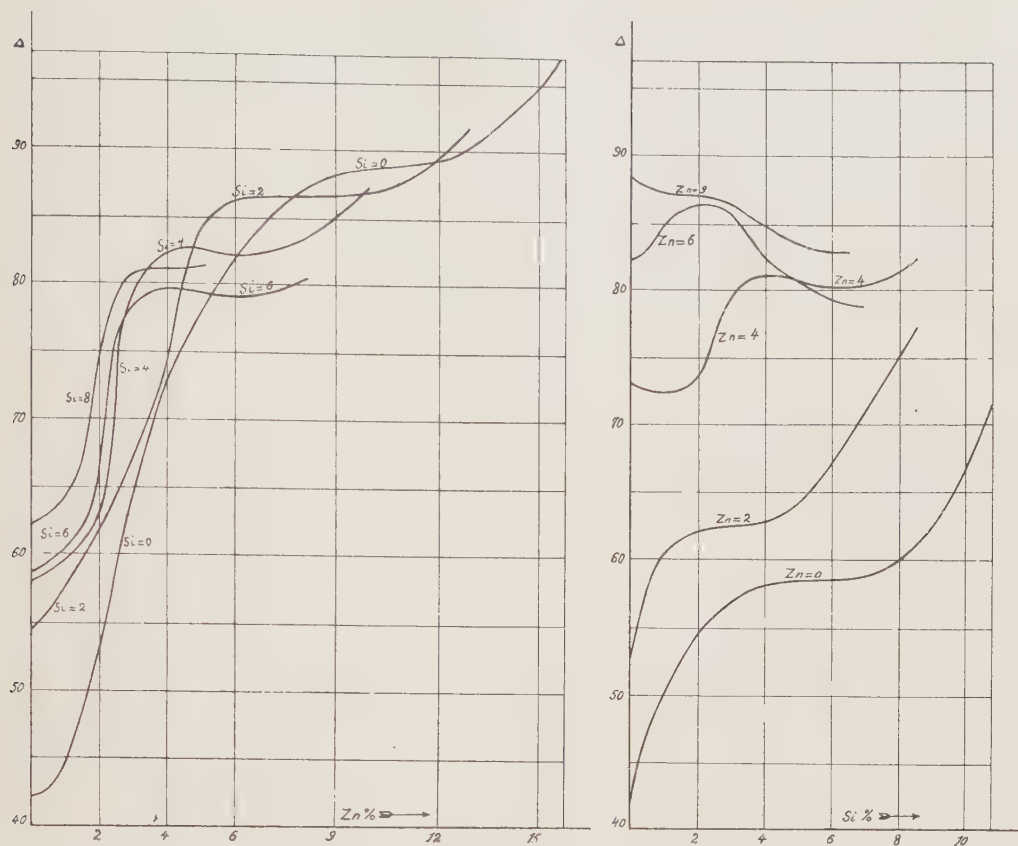


Fig. 107. — Dureté des alliages laminés et revenus

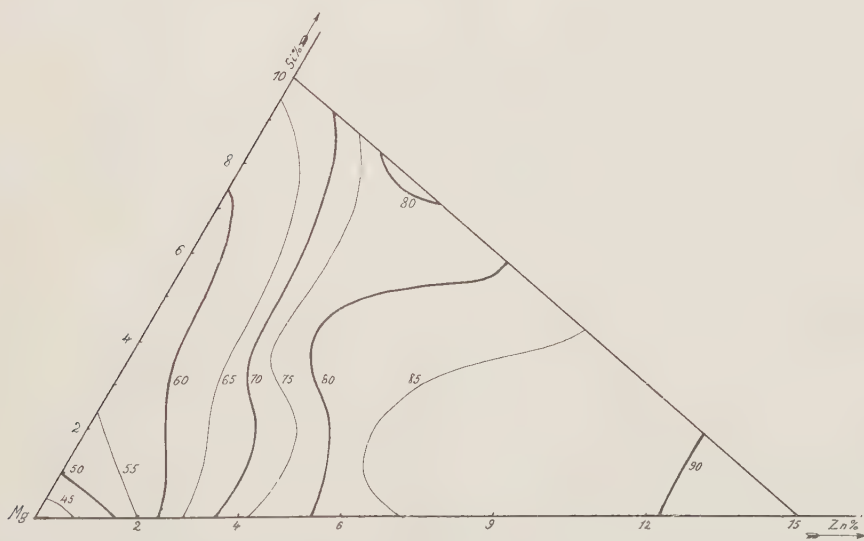


Fig. 108. — Isoclères des alliages laminés et revenus

La *figure 107* donne les courbes représentatives. La limite de solution solide est très bien marquée par le relèvement de la pente des courbes. On remarque également l'augmentation de dureté. Par contre, la dureté des alliages binaires magnésium-silicium n'a que très peu augmenté (deux unités Brinell en moyenne) et la courbe représentative garde la même forme.

La *figure 108* donne les isosclères. On voit que l'augmentation de dureté par rapport aux mêmes alliages trempés est de quinze à vingt unités Brinell. De même, la forme des isosclères s'est modifiée. Elles sont devenues presque parallèles au système binaire magnésium-silicium, l'augmentation de la dureté étant due à la présence du zinc et très peu à celle du silicium.

Conclusions

1° La dureté du magnésium est accrue par l'adjonction de zinc et de silicium, mais l'influence du zinc est plus forte que celle du silicium.

2° Les traitements thermiques ont une énorme influence sur la dureté. Le recuit provoque une augmentation de près de quinze unités Brinell pour les alliages dont la teneur en zinc est supérieure à 5 %.

3° Le diagramme d'équilibre thermique permet d'expliquer certaines anomalies.

4° Le laminage augmente la dureté, aussi bien à l'état recuit qu'à l'état trempé. Cette augmentation est particulièrement sensible pour les alliages riches en zinc où l'augmentation est d'environ dix unités Brinell.

5° L'anomalie de la limite de solution solide qui se rapproche plus de l'axe binaire magnésium-silicium que ne le voudrait le diagramme d'équilibre thermique pour le système stable, et que nous avons signalée lors de l'étude de la conductibilité électrique, se trouve également marquée par le diagramme des isosclères des alliages coulés en coquille et trempés.

B. — ESSAIS de TRACTION

Nous n'avons pu faire des essais de traction que sur alliages laminés. Néanmoins, quelques essais effectués avec des alliages binaires magnésium-zinc,

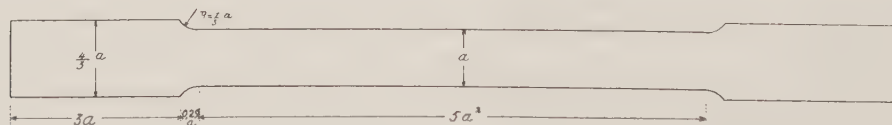


Fig. 169. — Éprouvette plate de traction

coulés en coquille, nous ont donné des résistances de l'ordre de 15 à 16 kg/mm² avec un allongement de 3 à 5 %.

Nos essais furent effectués à l'aide d'une machine Amsler de 2 tonnes, donnant une précision suffisante. Nous opérions avec des éprouvettes plates, du

type normalisé par les Services Techniques de l'Aéronautique et dont les caractéristiques sont données *figure 109*. La largeur a de l'éprouvette est donnée par la formule :

$$a^{cm} = \sqrt{10} e$$

e étant l'épaisseur exprimée en centimètres.

La longueur entre repères est donnée par la formule :

$$Z = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{200}{3} \cdot 10^{-3}}$$

La rupture de ces éprouvettes plates se produit généralement à 45° dans le sens de l'épaisseur, mais non dans le sens de la largeur de l'éprouvette, où elle était perpendiculaire aux bords.

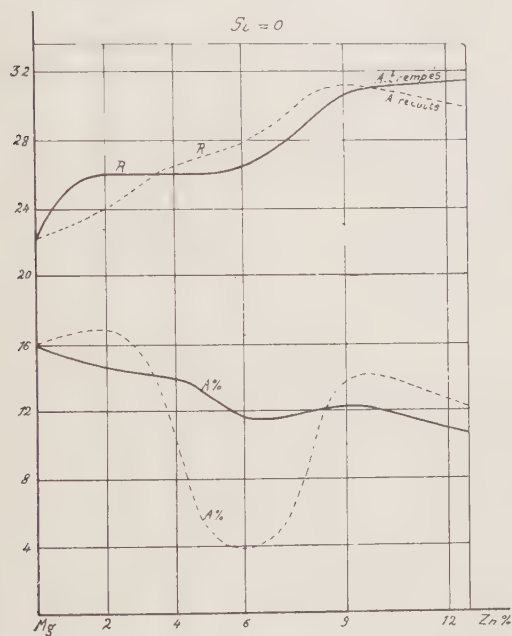


Fig. 110

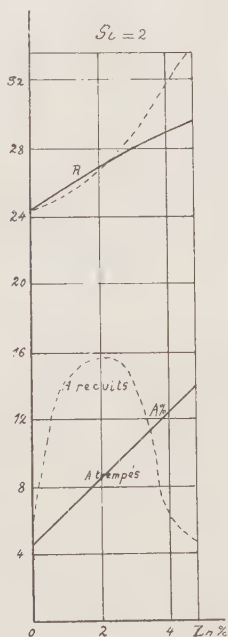


Fig. 111

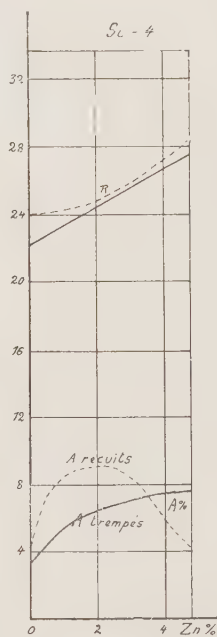


Fig. 112

Essais de traction

La valeur de la limite élastique ne put être mesurée que dans de rares cas, la pente des courbes enregistrées étant trop faible, par suite des faibles allongements, et la limite trop peu marquée.

Nous avons opéré sur alliages trempés à 320° et sur alliages recuits à 170° pendant trois jours. Nous donnerons ces résultats en un seul tableau (tableau 28).

Les *figures 110 à 114* donnent les courbes représentatives en fonction de la teneur en zinc, en admettant la proportion de silicium constante. La *figure 115* donne les courbes du système binaire magnésium-silicium.

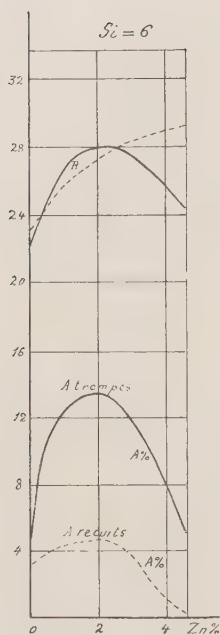


Fig. 113

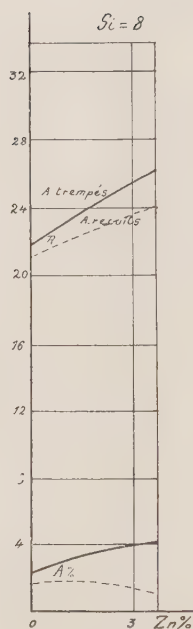


Fig. 114

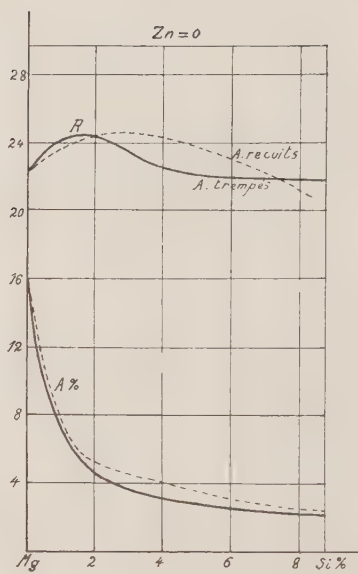


Fig. 115

Essais de traction

TABEAU 28

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			ALLIAGES TREMPÉS		ALLIAGES RECUITS	
	Mg	Zn	Si	R kg/mm ²	A %	R kg/mm ²	A %
1	100	0	0	22,2	16,2	22,2	16,2
2	98	2	0	26,0	14,5	24,0	16,8
3	96	4	0	26,0	14,1	26,5	10,1
4	94	6	0	26,5	11,6	27,8	3,8
5	91	9	0	30,7	12,2	31,0	13,7
6	88	12	0	31,4	10,9	30,0	—
8	98	0	2	24,3	4,5	24,4	5,2
9	96	2	2	26,9	8,4	26,8	16,8
10	94	4	2	28,8	12,2	32	5,5
14	96	0	4	22,2	3,2	24,0	4,2
15	94	2	4	24,3	6,3	24,7	9,0
16	92	4	4	26,6	7,4	27,2	5,9
19	94	0	6	21,9	2,5	23,2	3,1
20	92	2	6	28,0	13,5	27,3	—
21	90	4	6	25,7	3,5 (?)	28,9	1,0
23	92	0	8	21,7	2,2	20,9	2,1
24	89	3	8	25,3	3,8	23,6	—

Les figures 116 et 117 donnent les lignes d'égale résistance, soit à l'état trempé, soit à l'état recuit.

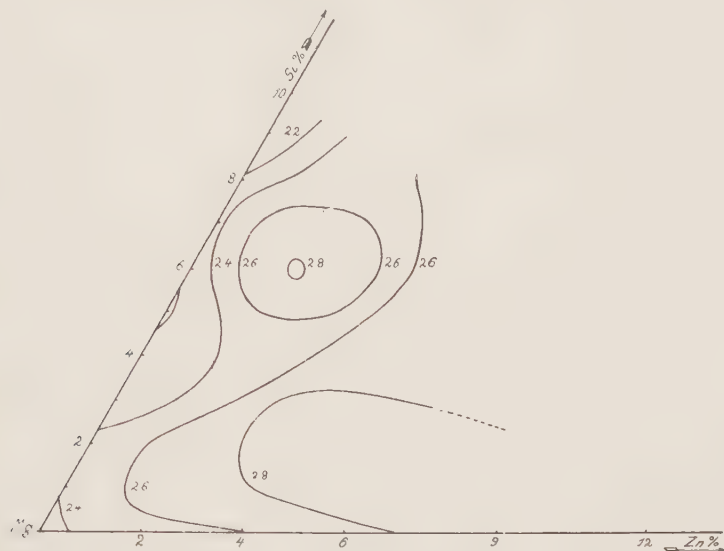


Fig. 116. — Lignes d'égale résistance à la traction (alliages trempés)

On voit que les lignes sont plus serrées vers l'axe magnésium-silicium, quand les alliages sont recuits. On peut donc admettre en première approximation que le recuit augmente la résistance à la traction.

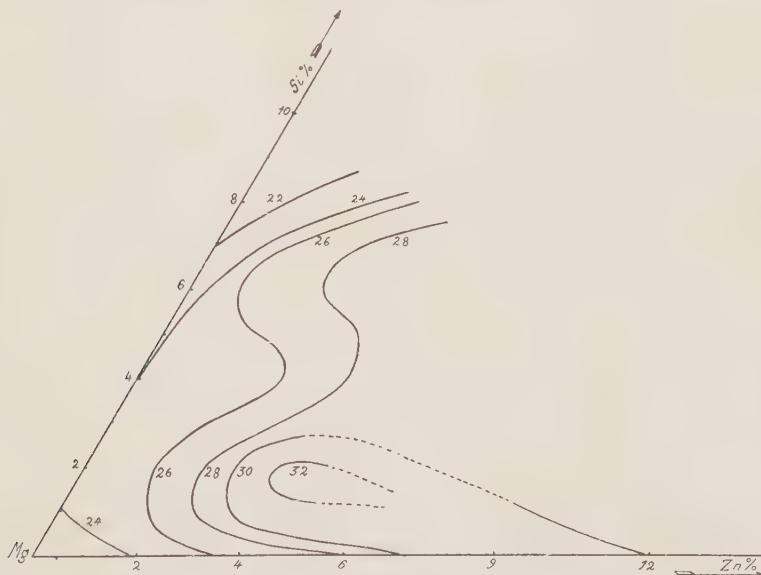


Fig. 117. — Lignes d'égale résistance à la traction (alliages recuits)

Pour les alliages trempés, la relation avec le diagramme d'équilibre est assez vague. Il faut signaler l'alliage 20 présentant une résistance de 28 kg/mm² et un allongement de 13,5 %, alors que les compositions voisines présentent des caractéristiques mécaniques bien inférieures.

On voit également que l'adjonction à un alliage binaire magnésium-zinc d'une quantité de silicium inférieure à 1 %, augmente la charge de rupture de 2 à 3 kg/mm², sans abaisser beaucoup l'allongement.

Parmi les alliages ayant subi le revenu, il faut citer l'alliage 10, qui possède une charge de rupture de 32 kg/mm², alors que cette charge n'est que de 28,8 à l'état trempé.

Les alliages binaires magnésium-silicium ne subissent que très peu l'influence du recuit. La charge de rupture et l'allongement ne sont augmentés que dans de faibles proportions.

Essais de soudures à la traction

Nous avons effectué des essais de soudure autogène sur nos tôles de 1,5 mm, à l'état écroui, sortant du laminoir, sans traitement thermique. Pour éviter l'oxydation pendant l'opération, nous utilisons un flux employé habituellement pour la soudure de l'aluminium, et les résidus en étaient ensuite soigneusement enlevés pour éviter la corrosion. Quelques soudures effectuées sur des alliages riches en zinc se fissurèrent au refroidissement. Nous avons éliminé les bords de la soudure, en ne gardant que la partie centrale. Voici les résultats obtenus. Nous donnons les résultats de chaque essai (tableau 29).

Il est évident que ces résultats peuvent être améliorés. Malgré tout, on peut en déduire que les alliages binaires magnésium-silicium peuvent facilement se souder et acquérir ainsi une résistance à la traction égale à 60/70 % de celle du métal lui-même.

TABLEAU 29

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	Si %	RÉSISTANCE PAR MM. (ÉPAISSEUR 1 mm 5)			REMARQUES
		1 ^{er} essai	2 ^e essai	Moyenne	
1	0	17	16	16,5	
2	0	10,5	11,5	11	
3	0	14,5	31,5	—	a) fissuré
4	0	15	10,5	12,5	a et b) fissurés
5	0	9	33	—	a) fissuré
6	0	20,5	22	21,5	
8	2	21	20	20,5	
9	2	11	26	—	a) fissuré
10	2	15,5	32	—	c) fissuré
14	4	23,5	25	24,5	
15	4	21	23,5	22,5	
16	4	11,5	0		c et b) fissurés
20	6	9	7,5	8,5	fissures
23	8	21	22,5	22	
24	8	27,5	12	—	b) fissuré

L'adjonction du zinc, qui forme des solutions solides, diminue beaucoup la qualité des soudures et provoque des fissures, par suite de la variation importante du coefficient de dilatation.

C. — ESSAIS de FLEXION STATIQUE

Dispositif expérimental

Les essais furent effectués avec des alliages coulés en coquille, à l'état trempé et à l'état recuit.

Tous les alliages ont été maintenus pendant 2 heures à $335^{\circ} \pm 5^{\circ}$, et trempés à l'eau. Les alliages destinés aux mesures à l'état recuit ont été ensuite maintenus à 175° pendant deux jours, et refroidis à l'air.

Les éprouvettes utilisées étaient du type Frémont ($8 \times 10 \times 35$ mm) avec entaille carrée de $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$. Les essais furent effectués sur une machine de traction Amsler, travaillant à la compression, munie d'un couteau en acier de 5 mm de rayon de courbure. Les appuis étaient également constitués par deux couteaux dont les rayons de courbure étaient de 10 mm. La distance entre les axes de ces appuis était de 30 mm.

Les flèches de rupture étaient mesurées à l'aide d'un microscope à déplacement latéral, monté sur le support inférieur, et donnant le 0,01 mm. Pour chaque type d'alliage, il fut fait deux essais sous chaque état.

Résultats expérimentaux

Le tableau 30 donne les valeurs obtenues. Les courbes des *figures* 118 à 129, montrent en première approximation que le recuit augmente la charge et diminue la flèche de rupture. Ceci concorde avec les résultats des essais de traction. La résistance à la déformation et la charge de rupture sont augmentées; par contre, l'allongement et la capacité de déformation sont diminués par le recuit.

On voit également que les courbes représentatives des charges et des flèches présentent un coude aux limites de solution solide. Pour les alliages magnésium-zinc, les charges présentent un maximum pour 10 % de zinc à l'état recuit, et 8 % à l'état trempé.

Par contre, les flèches diminuent constamment à partir du magnésium pur et beaucoup plus rapidement pour les alliages recuits que pour les alliages trempés.

Pour les alliages binaires magnésium-silicium, le recuit a eu pour effet d'augmenter la charge et la flèche de rupture. On remarque que les propriétés diminuent jusqu'à 8 % où elles acquièrent des valeurs presque constantes. Ceci est à rapprocher des courbes obtenues lors de l'étude des propriétés physiques.

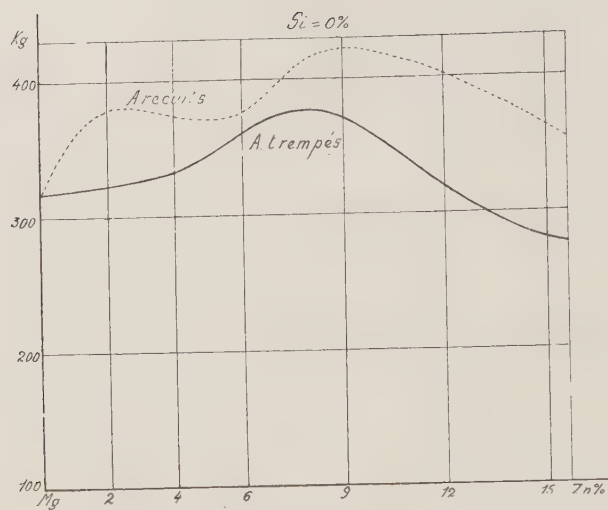


Fig. 118

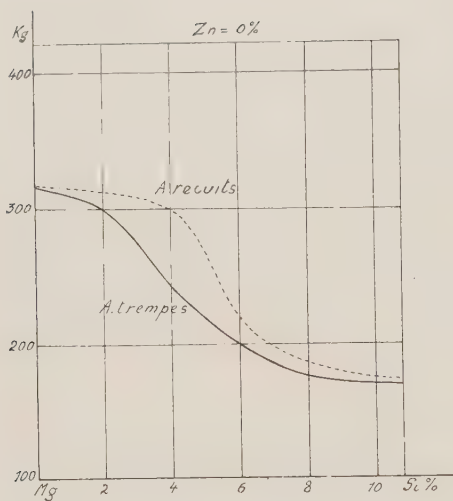


Fig. 119

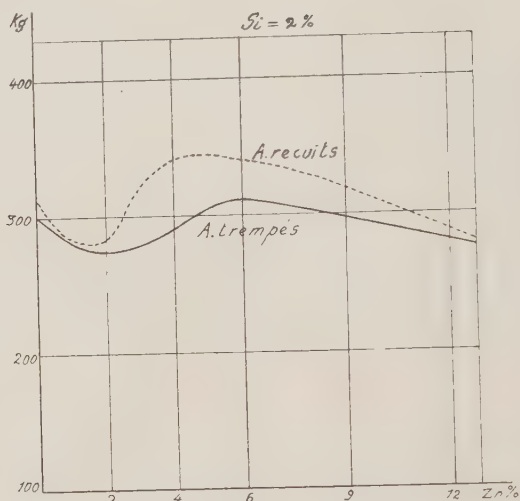


Fig. 120

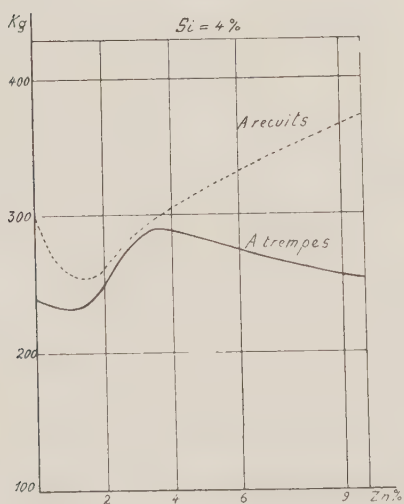


Fig. 121

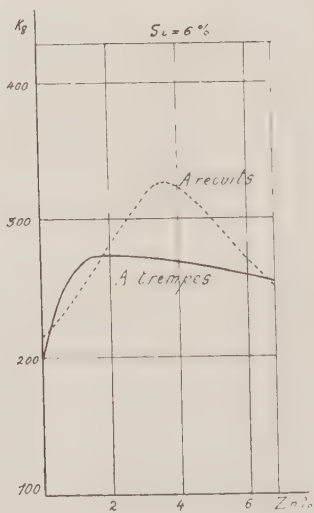


Fig. 122

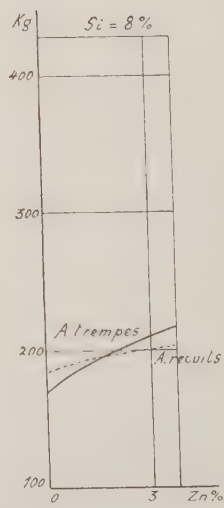


Fig. 123

Essais de flexion statique (charges de rupture)

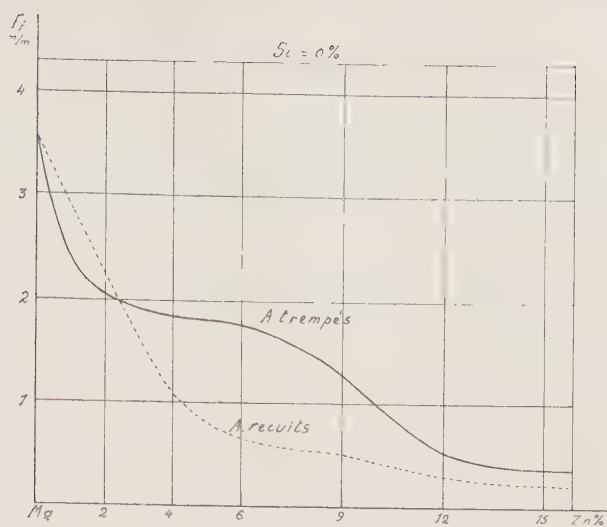


Fig. 124

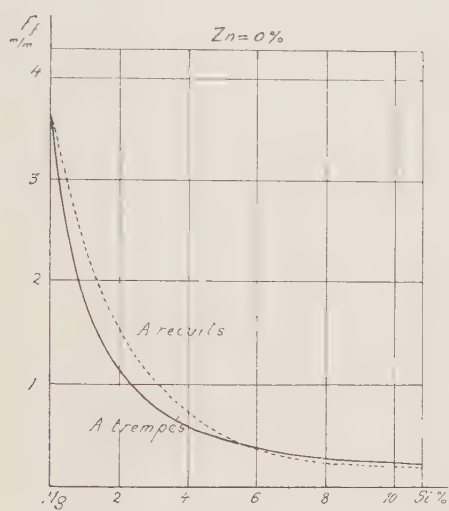


Fig. 125

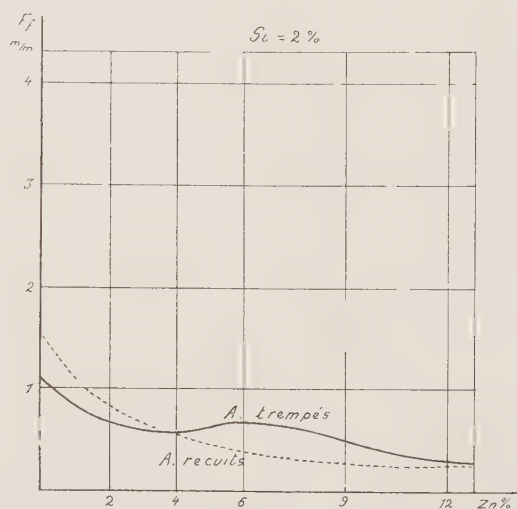


Fig. 126

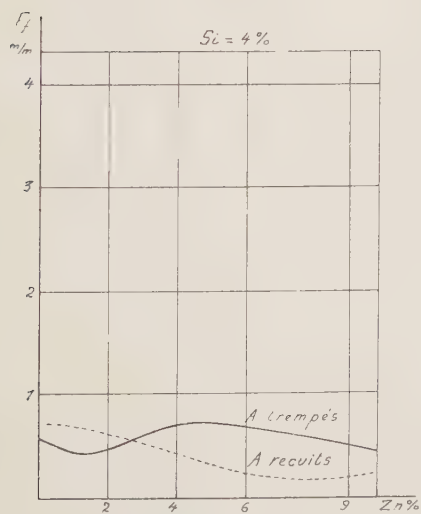


Fig. 127

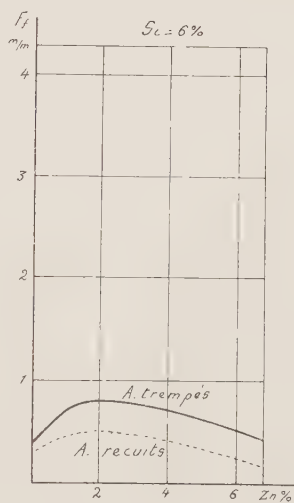
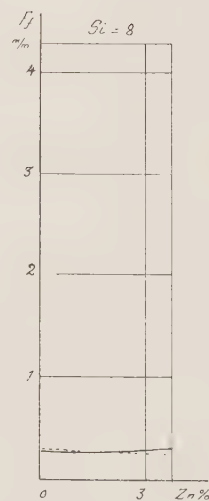


Fig. 128



g. 129

Pour les alliages ternaires, on voit que la résistance à la déformation est maximum pour une concentration voisine de Mg 90 %, Zn 9 %, Si 1 %. Par contre, la capacité de déformation est maximum pour le magnésium pur.

TABLEAU 30

NUMÉRO DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			ALLIAGES TREMPÉS		ALLIAGES RECUITS	
	Mg	Sn	Si	Rf	Ff mm	Rf	Ff mm
1	100	0	0	315	3,60	315	3,60
2	98	2	0	330	2,05	380	2,27
3	96	4	0	320	1,82	370	1,10
4	94	6	0	360	1,79	370	0,66
5	91	9	0	370	1,27	420	0,51
6	88	12	0	315	0,47	400	0,25
7	85	15	0	280	0,37	360	0,22
8	98	0	2	300	1,10	310	1,54
9	96	2	2	280	0,66	280	0,80
10	94	4	2	290	0,58	340	0,57
11	92	6	2	305	0,66	310	0,36
12	89	9	2	290	0,48	315	0,28
13	86	12	2	280	0,31	285	0,24
14	96	0	4	240	0,57	300	0,70
15	94	2	4	250	0,55	260	0,60
16	92	4	4	290	0,70	305	0,42
17	90	6	4	275	0,68	330	0,21
18	87	9	4	255	0,49	365	0,18
19	94	0	6	200	0,38	215	0,30
20	92	2	6	275	0,80	280	0,50
21	90	4	6	270	0,72	320	0,40
22	88	6	6	260	0,50	270	0,23
23	92	0	8	170	0,27	185	0,28
24	89	3	8	210	0,29	200	0,25
25	90	0	10	170	0,24	175	0,21

Mesure des modules d'élasticité

On sait que le module d'élasticité, pour des essais de flexion statique sur une éprouvette parallélépipédique, supportée par deux appuis, est donné par la formule :

$$E = \frac{P \cdot l^3}{48 \cdot f \cdot I}$$

où E = module d'élasticité;

l = la distance entre les supports;

f = la flèche à la rupture;

P = la charge provoquant la rupture.

I = le moment d'inertie, donné par la formule $I = \frac{6 h^3}{12}$, où h est la hauteur de

la section parallélipédique de l'éprouvette. Pour le magnésium pur, on a :

$$E = \frac{315 \times 27\,000 \times 2}{48 \times 3,6 \times 343} = 2\,900.$$

D'autres auteurs ont obtenu des valeurs voisines. BASTIEN ⁽¹⁾ trouve 3 400. Mais ces modules varient rapidement. En voici quelques-uns :

N ^o DE L'ALLIAGE	E	ÉTAT
5	9 550	Trempé
2	5 500	Recuit
4	18 400	Recuit
10	19 550	Recuit
16	13 550	Trempé

On voit que les variations sont surtout importantes pour les alliages recuits.

(1) BASTIEN. — *Thèse*, Paris, 1933.

CONCLUSIONS GENERALES

1° Nous avons étudié les différentes impuretés qui peuvent dégrader le magnésium lors de sa fusion. Nous nous sommes surtout attaché aux impuretés ayant pour origine les gaz de l'atmosphère. Nous avons précisé l'action du gaz carbonique, de l'oxygène, de l'azote et de la vapeur d'eau. Le gaz carbonique cause un dépôt de carbone et la formation de magnésie. Il est réduit à température relativement basse (150° environ), surtout en présence de vapeur d'eau qui a une influence catalytique. Il intervient pour donner une teinte noirâtre aux boursouflures qui se produisent à la surface du magnésium coulé à l'air. C'est ce qui a fait croire que le nitrure de magnésium était noir.

2° Nous nous sommes attaché plus spécialement à la nitruration du magnésium par l'azote atmosphérique. Nous avons étudié pour cela un appareil nous permettant d'opérer à volume constant. Les essais à température croissante nous ont montré qu'il n'existait pas de véritable seuil de réaction et que la vitesse d'absorption était liée à la température par une loi logarithmique, le facteur de température étant d'environ 5/3. Afin de pouvoir opérer à température constante, nous avons établi un régulateur d'intensité.

Dans ces conditions, la vitesse d'absorption est proportionnelle à la pression, et inversement proportionnelle au temps. La formation du nitrure est un phénomène réversible. Le produit jaune obtenu a une tension de dissociation inférieure à la tension de vapeur du magnésium.

3° La nécessité de connaître l'action des flux sur le magnésium durant la fusion nous a amené à étudier les diagrammes d'équilibre des systèmes chlorure de baryum-chlorure de potassium et chlorure de potassium-chlorure de lithium. C'est ce dernier système que nous avons utilisé, à cause de sa passivité chimique vis-à-vis des alliages étudiés, ainsi que de la forte pente de son liquidus.

4° Nous avons mis au point une nouvelle méthode d'analyse thermique très sensible. Les courbes obtenues expérimentalement représentent les inverses des dérivées des courbes ordinaires. Nous obtenons une précision de l'ordre du degré, et nous avons pu déceler des phénomènes faiblement exothermiques. Nous avons établi la forme théorique des points remarquables des courbes d'enregistrements.

5° L'appareil réalisé nous a permis de montrer l'existence du siliciure de magnésium Mg^4Si , plus riche en magnésium que le siliciure plus habituellement connu Mg^2Si . Mg^4Si est instable, et fond à 930°. Il forme avec le magnésium un eutectique fondant à 576° et correspondant à 2,7 % de silicium.

7° L'étude du diagramme d'équilibre thermique des alliages ternaires magnésium-silicium-zinc, riches en magnésium, nous a montré l'existence d'un système stable, formé par le magnésium, le composé défini $MgZn^2$ et le siliciure stable Mg^2Si . Il existe également un système labile causé par le siliciure instable $MgSi$ avec le magnésium et $MgZn^2$. Le liquidus comprend trois nappes de cristallisation primaire. Dans le domaine de dépôt primaire de Mg^2Si , entre le liquidus et la surface de cristallisation secondaire, pour le système stable, existe une zone limitée par deux surfaces réglées et où coexistent deux siliciures et une phase liquide. A l'état solide, nous avons déterminé un domaine où existe une solution solide ternaire, riche en magnésium. Le système labile est semblable au système stable, mais la zone de solution solide ternaire est plus étroite. Certaines courbes de refroidissement marquent dix points d'arrêt, dont deux arrêts eutectiques ternaires. La règle de TAMMANN ne peut être appliquée aux systèmes labiles, mais le point eutectique ternaire a pu être déterminé par les surfaces réglées de cristallisation secondaire.

7° L'étude micrographique a permis de confirmer les résultats de l'analyse thermique.

8° L'étude des propriétés physiques (densité, dilatométrie, conductibilité électrique) a permis de confirmer les particularités du diagramme d'équilibre. Les densités furent mesurées par la méthode de la balance hydrostatique, en utilisant du benzène. La mesure des coefficients de dilatation a été entreprise à l'aide d'un dilatomètre différentiel photographique de Chévenard. Elle a mis en évidence l'influence du silicium et les phénomènes de trempe que peuvent subir les alliages étudiés.

Les conductibilités électriques furent mesurées à l'aide d'un pont de Thomson. Les conductibilités thermiques ont été établies, d'une manière approchée, par le calcul.

9° L'étude des propriétés mécaniques (dureté, essais de traction, flexion statique) a révélé que certaines gammes d'alliages étaient susceptibles d'emplois industriels. Les traitements thermiques influent beaucoup sur les caractéristiques. D'une manière générale, le recuit augmente la résistance, mais diminue la capacité de déformation. Certains alliages possédant de bonnes caractéristiques mécaniques, ont un coefficient de dilatation suffisamment faible pour permettre d'envisager leur emploi pour la fabrication de pistons de moteurs à explosion.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

POTENTIEL D'IONISATION — POTENTIEL DE RÉSONANCE

Vu et approuvé :

Nancy, le 18 Juillet 1934

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CORNUBERT

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 19 Juillet 1934

Le Recteur de l'Académie

L. BRUNTZ

Président du Conseil de l'Université

